
Stimuli-responsive Kern-Schale- Partikel via Emulsionspolymerisation Ferrocen-haltiger Monomere



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
kumulative Dissertation

vorgelegt von

Daniel Scheid, M.Sc.
aus Bensheim

Referent:
Korreferent:

Prof. Dr. Matthias Rehahn
Prof. Dr. Markus Biesalski

Tag der Einreichung:
Tag der mündlichen Prüfung:

5. September 2016
24. Oktober 2016

Darmstadt 2016

D17

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von November 2012 bis August 2016 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

Artikel in Fachjournalen

- [1] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, "Redox-and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films", *Journal of Materials Chemistry C*, **2014**, 2, 2583–2590.
- [2] D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu, M. Gallei, "Single-Source Magnetic Nanorattles By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols", *Langmuir*, **2014**, 30, 1204-1209.
- [3] D. Scheid, D. Stock, T. Winter, T. Gutmann, C. Dietz, M. Gallei, "The pivotal step of nanoparticle functionalization for the preparation of functional and magnetic hybrid opal films", *Journal of Materials Chemistry C*, **2016**, 4, 2187–2196.
- [4] D. Scheid, M. von der Lühse, M. Gallei, "Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for Redox-Controlled Release", *Macromolecular Rapid Communications*, **2016**, DOI:10.1002/marc.201600338.

Vorträge

- [5] D. Scheid, C. G. Schäfer, M. Gallei, "Smart elastomeric opal films", 247th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts* **2014**.
- [6] C.G. Schäfer, D. Scheid, M. Gallei, "Stimuli-Responsive Elastomeric Colloidal Crystal Films", Advanced Architectures in Photonics, *Book of Abstracts* **2014**.
- [7] D. Scheid, V. Rittscher, M. Gallei, "Design of Silicon- and Iron-Containing Polymers as Feasible Ceramic Precursor", Materials Science Engineering, *Book of Abstracts* **2014**.
- [8] D. Scheid, M. Gallei, "Introducing metal-containing monomers in emulsion polymerization for the preparation of smart stimuli-responsive polymeric opal structures", 250th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts* **2015**.

Poster-Präsentationen

- [9] C. G. Schäfer, D. Scheid, M. Gallei, M. Rehahn, "Multi-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films", International Conference Soft Control, *Book of Abstracts* **2013**.
 - [10] D. Scheid, C. G. Schäfer, M. Gallei, "Stimuli-responsive elastomeric opal films", 247th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts* **2014**.
 - [11] D. Scheid, C.G. Schäfer, S. Vowinkel, M. Rehahn, M. Gallei, "Künstliche Opalfolien für intelligente Sensoranwendungen", 128. GDNÄ-Versammlung, *Book of Abstracts* **2014**.
 - [12] D. Scheid, E. Ionescu, G. Cherkashinin, M. Gallei, "Single-Source Magnetic Nanorattles By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols", Materials Science Engineering, *Book of Abstracts* **2014**.
 - [13] D. Scheid, C. G. Schäfer, M. Rehahn, M. Gallei, "Polymeric Opal Structures: Preparation, Stimuli-Responsiveness and Ceramic Precursor", Makromolekulares Kolloquium Freiburg, *Book of Abstracts* **2015**.
 - [14] D. Scheid, M. Gallei, "Magneto-responsive hybrid colloidal architectures: Preparation, processing, and opal film formation", 250th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts* **2015**.
-

Danksagung

Auch wenn die vorliegende Dissertation letztendlich von mir verfasst wurde, ist mir bewusst, dass ohne die Unterstützung vieler einzelner Menschen die Vollendung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Sei es ein guter Ratschlag, ein unterhaltsames Mittagessen, ein lustiger Filmeabend, eine helfende Hand oder aber einfach ein entspannter Abend zu Hause. All den Menschen, die in dieser Zeit für mich da waren, möchte ich diese Seite widmen und mich bedanken.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn dafür danken, dass er mir ermöglicht hat auf dieser spannenden Thematik in seinem Arbeitskreis zu promovieren.

Bei Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski bedanke ich mich vielmals für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Für die engagierte und freundschaftliche Betreuung gilt mein besonderer Dank Dr.-Ing. Markus Gallei. Danke, für die vielen Gespräche, Anregungen und Konferenzteilnahmen ;-). Die Zusammenarbeit hat mich nicht nur in meiner fachlichen, sondern auch in meiner persönlichen Entwicklung deutlich weitergebracht. All die zukünftigen Doktoranden können sich glücklich schätzen, unter Markus' Betreuung zu promovieren. Ich hoffe, dass der Kontakt erhalten bleibt.

Dies gilt auch für meine Laborkollegen im F-Turm und sämtliche Arbeitskreismitglieder, die immer für eine angenehme Atmosphäre sorgten und mit Rat und Tat zur Seite standen. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Sabrina für ihre offenen Ohren, die Fahrdienste und ihre positive Aura. Christopher hat sich stets um eine hohe Kaffeequalität bemüht und unser Boston-Aufenthalt war voller „Ups“. Tschiffy hat mich in die Kunst der Opalfilme eingeweiht und mit Astrid verging die Grundpraktikumswoche wie im Flug.

Auch den Praktikanten und Bachelor-Studenten danke ich für ihren Fleiß und die generierten Daten: Steffen Vowinkel, Margarita Balyschewa, Christian Götzelmann, Anika M.-B. Schlander, David Stock, Erik Althapp und Johannes Klitsch. Steffen hat die FcMA-Thematik mit seiner Arbeit erst so richtig ins Rollen gebracht.

Bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Biesalski bedanke ich mich für die vielseitige Unterstützung bei der Nutzung diverser Gerätschaften.

Dr. Torsten Gutmann, Dr. Emanuel Ionescu und Dr. Christian Dietz danke ich für die jeweils erfolgreiche Zusammenarbeit und Herrn Dr. Frank Malz für die akkurate Wartung und schnellen Reparaturen des TEMs.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Stühn, speziell Dr. Christina Lederle und Dr. Haiko Didzoleit, danke ich für die Unterstützung bei der Materialcharakterisierung durch DLS und WAXS Messungen.

Zu guter Letzt gilt mein Dank natürlich den wichtigsten Menschen in meinem Leben, meiner gesamten Familie. Insbesondere bei meinen Eltern bedanke ich mich für die enorme, langjährige Unterstützung, um mir das Studium erst zu ermöglichen. Gabi und Hans-Jürgen danke ich für ihre Großzügigkeit, ihre Hilfsbereitschaft und die bereichernden gemeinsamen Aktivitäten. Und natürlich bin ich Lena, meiner Frau, unendlich dankbar für ihre Geduld, dem mir entgegengebrachten Vertrauen, ihrem stets offenen Ohr und der wunderschönen gemeinsamen Zeit abseits der Uni. Ich freue mich auf unseren Nachwuchs und die bevorstehende Zeit zu dritt.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	II
1 EINLEITUNG.....	1
2 KOLLOIDALE KRISTALLE	3
2.1 STRUKTURFARBEN KOLLOIDALER KRISTALLE	3
2.2 OPTISCHE BESONDERHEITEN VON INVERS- UND DOPPELINVERSOPALEN	7
2.3 HERSTELLUNG KOLLOIDALER KRISTALLE	10
2.3.1 <i>Geträgerte Opalfilme</i>	11
2.3.2 <i>Freistehende Opalfilme</i>	13
2.3.3 <i>Inversopale</i>	14
2.3.4 <i>Doppelinversopale</i>	16
3 HERSTELLUNG MONODISPERSER SPHÄRISCHER KOLLOIDE	19
3.1 ANORGANISCHE KOLLOIDE	19
3.2 POLYMERBASIERTE KOLLOIDE	21
3.3 HYBRIDE KERN-SCHALE-PARTIKEL	24
3.4 MÖGLICHKEITEN UND LIMITIERUNGEN DER SEQUENTIELLEN SEMIKONTINUIERLICHEN SAAT-EMULSIONSPOLYMERISATION	25
4 POLYMERBASIERTE STIMULI-RESPONSIVE NANOSTRUKTUREN	29
4.1 STIMULI-RESPONSIVE POLYMERE.....	30
4.2 PRÄKERAMISCHE POLYMERE	34
4.3 SCHALTBARE KOLLOIDALE SYSTEME.....	36
4.3.1 <i>Redox-responsive Kolloide</i>	37
4.3.2 <i>Magnetisch responsive Kolloide</i>	39
4.4 SCHALTBARE OPALSTRUKTUREN	41
4.4.1 <i>Redox-responsive kolloidale Kristalle</i>	44
4.4.2 <i>Magnetisch responsive photonische Kristalle</i>	45
5 ZIEL DER ARBEIT	47
6 EINFÜHRUNG FERROCEN-HALTIGER MONOMERE IN DIE SEMIKONTINUIERLICHE SAAT-EMULSIONSPOLYMERISATION	49
7 KUMULATIVER TEIL	53
7.1 REDOX-RESPONSIVE ELASTOMERE OPALFILME	53
7.2 REDOX-RESPONSIVE NANOKAPSELN	66
7.3 SINGLE-SOURCE PRÄKURSOR UND MAGNETISCHE NANORASSELN MITTELS EMULSIONSPOLYMERISATION	79
7.4 AUFBAU KOMPLEXER PARTIKEL- UND OPALSTRUKTUREN BASIEREND AUF MAGNETISCHEN PARTIKELN	96
8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	115
9 ANHANG	119
9.1 GENEHMIGUNGEN FÜR DIE VERWENDUNG VON ABBILDUNGEN ANDERER VERLAGE	119
9.2 GENEHMIGUNGEN FÜR DIE VERWENDUNG VON EIGENEN PUBLIKATIONEN ANDERER VERLAGE.....	125
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	129
LITERATURVERZEICHNIS	131

Abkürzungsverzeichnis

1D, 2D, 3D	ein-, zwei-, dreidimensional
a_{111}	Gitterkonstante der (111)-Ebene
ALMA	Allylmethacrylat
BIS	N,N-Methylenbisacrylamid
CMC	Kritische Mizellenbildungskonzentration
DEGMEMMA	Diethylenglycolmethylethermethacrylat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EA	Ethylacrylat
FcMA	2-Methacryloyloxy-Ethyl-Ferrocencarboxylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
hkl	Millersche Indizes
IR	Infrarot
LCST	Untere kritische Mischungstemperatur
MEMO	Methacryloxypropyltrimethylsilan
n_{eff}	Effektiver Brechungsindex
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
n_x	Brechungsindex eines Materials x
PEG	Polyethylenglykol
PEGMEMA ₃₀₀	Polyethylenglycolmethylethermethacrylat mit durchschnittlich 4,5 Ethylenglykol-Einheiten pro Molekül
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNIPAM	N-isopropylacrylamid
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilicat
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMES	Trimethylethoxysilan
UV	Ultraviolett
VA-086	2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid]
Vis	Sichtbarer Wellenlängenbereich des Lichts
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
δ	Einfallswinkel
λ	Wellenlänge

1 Einleitung

Der Entwicklung von Materialien, die als Reaktion auf einen äußeren Reiz ihre Form, Farbe oder Funktion ändern, sogenannte „Stimuli-responsive“ oder „intelligente“ Materialien, wird für die Bewältigung zukünftiger Herausforderungen unserer Gesellschaft eine wichtige Rolle zugestanden.^[1] Die Fähigkeit von Materialien, ihre Eigenschaften den Umgebungsbedingungen anzupassen, kann bei zahlreichen Beispielen in der Natur beobachtet werden. Mimosen klappen bei Erschütterungen sowie schnellen Änderungen der Temperatur und Lichtintensität reversibel die betroffenen Blätter ein, die Haut von Chamäleons passt sich optisch der Umgebung an und Kiefernzapfen öffnen und schließen die Samenschuppen in Abhängigkeit der Feuchtigkeit.^[2-4] Diese makroskopischen Änderungen beruhen in der Regel auf mikrostrukturellen Transformationen sowie der Schaltung kollektiver Eigenschaften auf Molekülebene oder übergeordneter Nano- und Mikrostrukturen.

Die Nanowissenschaft beschäftigt sich mit sehr feinen Strukturen. Es resultieren Materialien, deren Eigenschaften stark von dem chemisch gleichen, makroskopischen Pendant abweichen, was unter anderem durch das sehr große Verhältnis von Oberfläche zu Masse zu erklären ist.^[5] Kolloide, die nach einem Vorschlag der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) unter Objekte fallen, die in mindestens einer Dimension zwischen 1 und 1000 nm messen, sind ein wichtiger Bestandteil der Nanowissenschaften.^[6] Der kontrollierte Aufbau von Materialien mit hochaufgelösten Nanostrukturen ist im Rahmen des Miniaturisierungsdrangs, speziell im Bereich der Mikroelektronik, von großem Interesse. Limitierungen der sogenannten „Top-Down“-Methoden, bei denen entsprechende Strukturen nachträglich in das Material eingebracht werden, stellen jedoch hinsichtlich der Realisierung gewünschter Nanostrukturen eine Herausforderung dar, die Forscher verschiedener Disziplinen, wie Materialwissenschaftler, Biologen, Physiker und Chemiker, beschäftigt. Alternativ zu den Top-Down-Methoden können Selbstanordnungsprozesse kleinster strukturgebender Elemente, wie Makromoleküle oder Kolloide, gezielt dazu genutzt werden, entsprechende Nanostrukturen nach dem „Bottom-Up“-Prinzip zu erzeugen. In der belebten und unbelebten Natur gibt es zahlreiche Beispiele für solche Selbstanordnungsprozesse zur Bildung von Zellmembranen, Biopolymerfasern oder Viren, von denen sich der Mensch inspirieren lässt und deren Prinzipien für technologische Anwendungen adaptiert werden.^[7-8] In der Perfektion der Ausbildung komplexer, dreidimensionaler, hierarchischer Nanostrukturen haben natürliche Anordnungsprozesse jedoch einen evolutionsbedingten Vorsprung, sodass deren Nachahmung weiterhin intensiver Forschung bedarf.^[9]

Ein weiteres Beispiel für Natur-inspirierte Nanostrukturen sind sogenannte Strukturfarben, deren Einsatz vor allem bei dekorativen Anwendungen im Bereich der Farben-, Automobil-, Kosmetik- und Textilindustrie liegt.^[10] Die Farberscheinung von Strukturfarben beruht im Gegensatz zu Farbstoffen nicht auf Lichtabsorption, sondern auf Brechungs-, Beugungs- und Interferenz-Effekten an periodisch

aufgebauten Nanostrukturen, wodurch die Farbverblassung in Folge von Alterungsprozessen meist ausbleibt.^[11-12] Das faszinierende Farbspiel von natürlichen Opaledelsteinen entstammt einem Selbstanordnungsprozess einheitlicher Siliciumdioxid-Kugeln, die in Kieselgel-haltigen Sedimenten entstehen.^[13] Diese Erkenntnis, gepaart mit dem Fortschritt in der Kolloidchemie bezüglich der Herstellung monodisperser Partikel, ebnete den Weg zur Darstellung synthetischer Opalschichten. Diese sind wiederum in vielerlei Hinsicht von allgemeinem Interesse. Zunächst können die resultierenden Strukturfarben der sogenannten kolloidalen Kristalle für dekorative Zwecke genutzt werden. Darüber hinaus sagen Theorien zur Lichtausbreitung das Potential für die Ausbildung vollständiger photonischer Bandlücken in speziellen Opalstrukturen voraus, wodurch diese Kandidaten für optoelektronische Anwendungen darstellen.^[14]

Überträgt man nun das Konzept der Stimuli-responsiven Materialien auf die kollektiven Eigenschaften von kolloidalen Systemen sowie deren Überstrukturen, eröffnen sich weitere Möglichkeiten, natürliche Phänomene auf den technologischen, biochemischen und medizinischen Sektor zu übertragen. Kolloide können somit als Nanocontainer für den Transport von Krebsmedikamenten durch die Blutbahn dienen, wobei deren Design es erlaubt, den Wirkstoff unter Einwirkung eines Reizes gezielt lokal freizusetzen.^[15] Opalstrukturen, deren Reflexionsfarbe durch das umgebende Milieu bestimmt wird, finden Anwendung in verschiedensten Fragestellungen der Sensorik oder auch in Display-Technologien. Als Stimulus können unter anderem pH-Wert, Umgebungstemperatur, Salzkonzentration, Luftfeuchtigkeit, Licht, Chemikalien, mechanische Beanspruchung sowie elektrische und magnetische Felder auf entsprechende Materialien wirken.^[16] In einigen Anwendungsgebieten, speziell für Anzeigetechnologien, sind vor allem solche Stimuli von Interesse, die lokal begrenzt und kontrolliert eingesetzt werden können und deren Reiz-Antwort-Sequenz möglichst instantan erfolgt. Aus diesem Grund liegt der Fokus aktueller Forschungen vor allem in der Entwicklung redox-, Licht- und magnetisch-responsiver Nanostrukturen.

Der Stand der Forschung mit den bisher verfolgten Strategien zur Realisierung solcher schaltbarer Nanostrukturen wird im Rahmen dieser Dissertation beschrieben und diskutiert. Darüber hinaus werden neue Syntheserouten zur Herstellung Stimuli-responsiver Kolloide und kolloidaler Kristalle herausgearbeitet und vorgestellt. Im folgenden Kapitel sind zunächst die theoretischen Hintergründe der optischen Eigenschaften kolloidaler Kristalle und Methoden zu deren Herstellung dargelegt.

2 Kolloidale Kristalle

Das Phänomen des kolloidalen Kristalls beinhaltet die Organisation von monodispersen Kolloiden in einer kristallgleichen Fernordnung. Es wurde bereits in den 1930er Jahren durch das Aufkonzentrieren von Tabak- und Tomatenviren beobachtet und als Ursache für die optischen Eigenschaften der Schiller-Schichten beschrieben.^[17] Die Erforschung des natürlichen Opaledelsteins 1964 mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) durch Sanders et al. ergab, dass dessen faszinierenden Farberscheinungen durch die Anordnung monodisperser SiO_2 -Partikel mit Durchmessern im Bereich von 150-350 nm in einem Kristallgitter entstehen (siehe Abbildung 2-1).^[18]

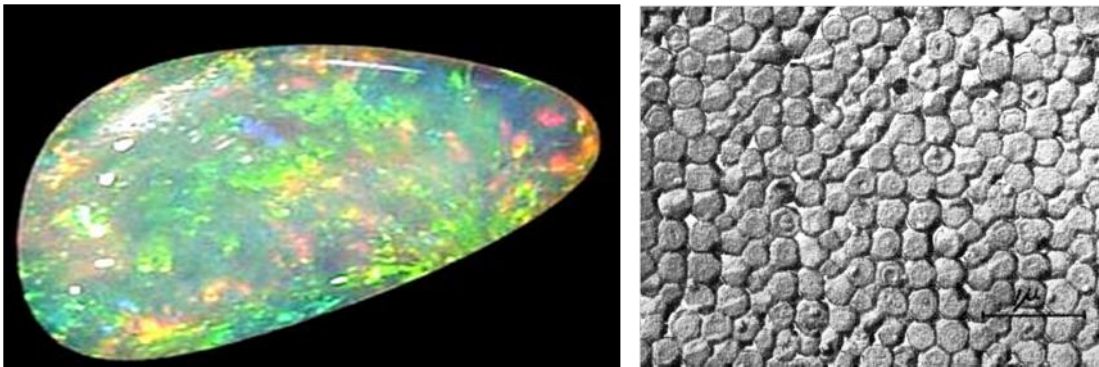


Abbildung 2-1: Photographie (links) und REM-Aufnahme (rechts) eines Opaledelsteins. Diese Abbildung wurde übernommen von Sanders^[19] mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“.

Diese Erkenntnis und die Mittel, monodisperse Partikel in dieser Größenordnung synthetisieren zu können (vgl. Kapitel 3), ermöglichen die Herstellung künstlicher Opalschichten, deren Eigenschaften und Herstellungsverfahren in diesem Kapitel beschrieben werden. Als zentrale Eigenschaft von Opalen ist deren faszinierendes Farbspiel zu nennen. Für die erfolgreiche Nachahmung und Beeinflussung dieser Farberscheinungen, der sogenannten Strukturfarben, ist das Wissen über deren Entstehung essentiell. Daher werden im folgenden Abschnitt zunächst die physikalischen Grundlagen dieser Erscheinung erläutert.

2.1 Strukturfarben kolloidaler Kristalle

Kolloidale Kristalle, wie Opale, sind dreidimensionale photonische Kristalle, die durch die Organisation von monodispersen Kolloiden zu einer kristallgleichen Ordnung entstehen. Photonische Kristalle werden grundsätzlich über Strukturen mit periodisch modulierendem Brechungsindex definiert, wobei elektromagnetische Wellen durch Brechung und Beugung in ihrer Ausbreitung beeinflusst werden.^[20] Diese periodischen Strukturen können ein-, zwei- oder dreidimensional aufgebaut sein (siehe Abbildung 2-2), wonach zwischen 1D, 2D und 3D photonischen Kristallen unterschieden wird.

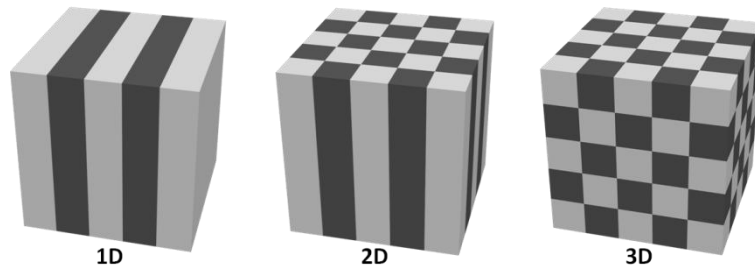


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung ein-, zwei- und dreidimensionaler photonischer Strukturen mit periodisch variierendem Brechungsindex.

Die Manipulation der Lichtausbreitung in bestimmten Wellenlängenbereichen in photonischen Kristallen führt oft zu faszinierenden Farbspielen, den sogenannten Strukturfarben, wie sie auch in der Natur zu finden sind. Die Farbgebung mancher Schmetterlinge resultiert zum Beispiel aus der Periodizität von Lamellenstrukturen (1D), Pfauenfedern beinhalten periodisch angeordnete stehende Zylinder (2D) und die Farben natürlicher Opaledelsteine resultieren aus der regelmäßigen Anordnung monodisperser Kugeln zu einem kolloidalen Kristall (3D).^[21] Deshalb werden kolloidale Kristalle auch oft als Opalstrukturen bezeichnet. Der Begriff des Kristalls rührt von der Ausbildung eines Kristallgitters vergleichbar mit Atom- oder Molekulkristallen, wobei die bedeutend größeren Netzebenenabstände dazu führen, dass elektromagnetische Wellen statt im Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlung hier im Bereich des sichtbaren Lichts in ihrer Ausbreitung beeinflusst werden.^[20,22-25] Wie bei der Röntgenstreuung an kristallinen Festkörpern kommt es zu verbotenen Bereichen für Photonen, den sogenannten photonischen Bandlücken. Veranschaulichen lässt sich dieses Phänomen mit der Analogie der elektronischen Eigenschaften von Halbleitern mit Hilfe von Bändermodellen. Beim Auftreten von Bandlücken ist die Ausbreitung von Photonen entsprechender Energieniveaus innerhalb des Materials nicht möglich.^[22,26] Die Entstehung photonischer Bandlücken und somit deren qualitative und quantitative Beschreibung lässt sich mit Hilfe der Gesetze von Bragg und Snellius herleiten. Diese beschreiben die Beugung von elektromagnetischen Wellen durch Interferenzen nach der Reflexion an periodischen Strukturen alternierender Brechungsindices ($n_1 < n_2$). Für das vereinfachte Beispiel eines 1D photonischen Kristalls (Bragg-Spiegel) gilt für senkrecht einfallendes Licht mit der Wellenlänge λ auf nichtabsorbierende Materialien folgender Ausdruck:^[25,27]

$$m\lambda = 2(n_1d_1 + n_2d_2) \quad \text{Gleichung 1}$$

m steht für die Beugungsordnung, n_1 und n_2 für die alternierenden Brechungsindices, d_1 und d_2 für die jeweiligen Schichtdicken. Beim wiederholten Auftreffen der einfallenden Welle auf die Grenzfläche der unterschiedlich brechenden Materialien wird jedes Mal ein Teil der Welle reflektiert. Bei Erfüllung der Bragg-Bedingungen (Gleichung 1), das heißt wenn das ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge der doppelten Schichtperiode a (mit $a = d_1 + d_2$) entspricht, können einfallende und reflektierte Wellen

konstruktiv interferieren und bilden somit aufgrund ihrer entgegengesetzten Wellenvektoren $k = \pi/a$ und $k = -\pi/a$ eine stehende, gedämpfte Welle aus (siehe Abbildung 2-3 links).^[23]

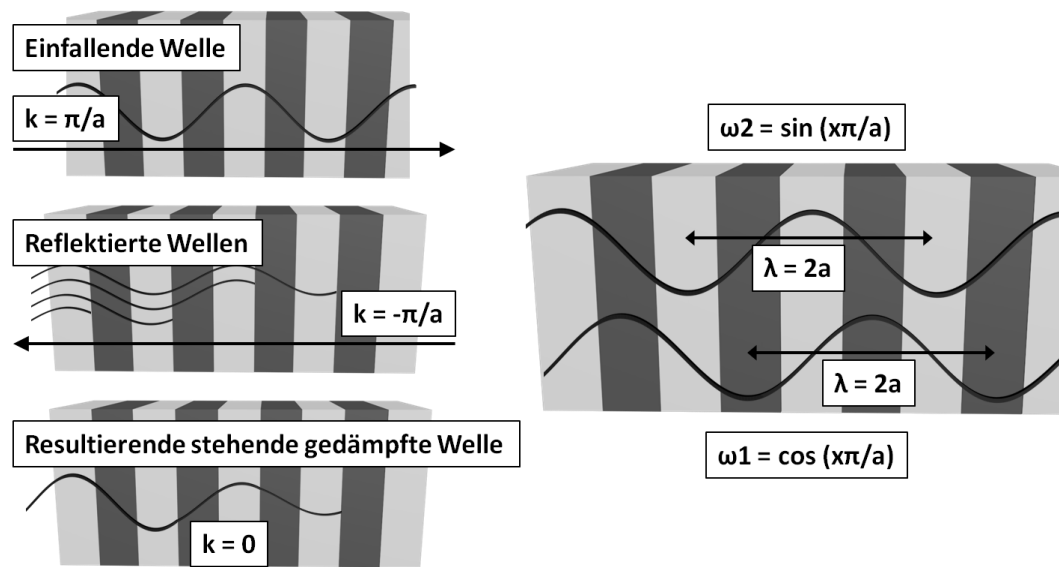


Abbildung 2-3: Schema zur Entstehung einer stehenden, gedämpften Welle durch Reflexion und konstruktiver Interferenzen beim senkrechten Auftreffen von Licht mit $\lambda = 2a$ auf die periodische Struktur eines Bragg-Spiegels (links) und der beiden möglichen Frequenzen dieser Wellen $\omega_1 = \cos\left(\frac{x\pi}{a}\right)$ und $\omega_2 = \sin\left(\frac{x\pi}{a}\right)$, wobei x eine ganze Zahl ist (rechts).^[23]

Für die Minima und Maxima des elektrischen Feldes dieser stehenden Wellen existieren durch die periodische Struktur des photonischen Kristalls nur zwei mögliche Positionen, im hochbrechenden oder im niedrigbrechenden Material (siehe Abbildung 2-3 rechts). Die Akkumulation der elektrischen Feldkomponente im niedrigbrechenden Material resultiert in einer höheren Frequenz als im hochbrechenden Material. Dadurch entsteht letztlich eine Lücke zwischen diesen beiden Frequenz-Niveaus, welche die Ausbreitung von Photonen im entsprechenden Frequenzbereich verhindert.^[28] Veranschaulicht wird dieses Phänomen durch die Darstellung in sogenannten Dispersionsdiagrammen mit der Auftragung der Wellenfrequenz gegen den Wellenvektor, wie es in Abbildung 2-4 beispielhaft für einen 1D photonischen Kristall dargestellt ist. Die Bandlücke zwischen den beiden Frequenzniveaus ist durch eine Schraffierung hervorgehoben.

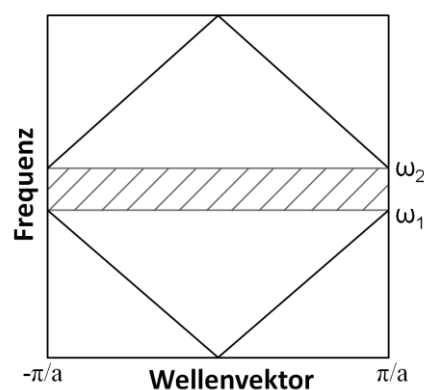


Abbildung 2-4: Dispersionsdiagramm eines 1D photonischen Kristalls mit eingezeichneter photonischer Bandlücke (schraffierte Fläche).^[23,28]

Durch die Eindimensionalität der periodischen Struktur wird die Ausbreitung bestimmter Lichtfrequenzen im Bragg-Spiegel lediglich in der Ausbreitungsrichtung des Lichts unterbunden, was als Pseudobandlücke bezeichnet wird. Kolloidale Kristalle bzw. Opalstrukturen hingegen sind 3D photonische Kristalle und weisen symmetrische periodische Strukturen in alle Raumrichtungen auf. Durch komplexere Dispersionsdiagramme kann bei bestimmten Voraussetzungen für Opalstrukturen eine vollständige Bandlücke gezeigt werden, was die Ausbreitung bestimmter Lichtfrequenzen innerhalb dieser Strukturen vollständig verhindert (vgl. Kapitel 2.2).^[29-31] Analog zum Bragg-Spiegel können Brechungs- und Beugungsereignisse an den (hkl)-Ebenen des kolloidalen Kristalls stattfinden.

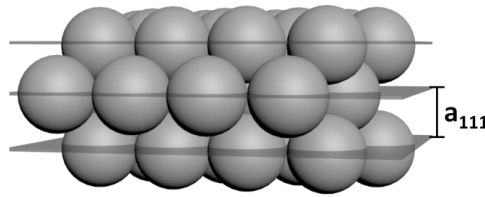


Abbildung 2-5: Kolloidaler Kristall mit eingezeichneten (111)-Ebenen und der resultierenden Periode a_{111} .

Am dominantesten ist bei künstlichen Opalstrukturen fast ausnahmslos die Reflexion an der zur Oberfläche parallel ausgerichteten (111)-Ebene (siehe Abbildung 2-5). Dadurch kann die Position der (Pseudo)Bandlücke und somit die Reflexionsfarbe künstlicher Opale ebenfalls nach dem Bragg-Gesetz in guter Annäherung berechnet werden. Unter Berücksichtigung des Einfallswinkels δ des Lichts gilt Gleichung 2:

$$\lambda_{111} = 2n_{eff}a_{111} \sin \delta \quad \text{Gleichung 2}$$

Die Wellenlänge λ_{111} des an der (111)-Ebene reflektierten Lichts wird somit neben dem Einfallswinkel durch die Periode a_{111} der (111)-Ebene und dem effektiven Brechungsindex n_{eff} beeinflusst. Der effektive Brechungsindex ergibt sich aus der volumenanteiligen Summe der einzelnen Brechungsindices. Die Periode a_{111} der (111)-Ebene lässt sich bei einer dichtesten Kugelpackung mit dem Kugeldurchmesser d nach Gleichung 3 berechnen:

$$a_{111} = d \sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{Gleichung 3}$$

Durch Einsetzen in Gleichung 2 ergibt sich folgender Ausdruck für die Berechnung der reflektierten Wellenlänge λ_{111} und somit der Reflexionsfarbe von Opalstrukturen:

$$\lambda_{111} = 2d \sqrt{\frac{2}{3}} n_{eff} \sin \delta \quad \text{Gleichung 4}$$

Zusammengefasst lassen sich mit Hilfe des Bragg'schen Gesetzes die Strukturfarben von kolloidalen Kristallen für den einfachsten Fall der dichtesten Kugelpackung nach Gleichung 4 berechnen. Vor allem können mit Hilfe der in Kapitel 3 und Kapitel 2.3 beschriebenen Techniken durch Variation des Kugeldurchmessers und des Brechungsindex der Kugel- und Matrixphase gezielt kolloidale Kristalle mit der gewünschten Reflexionsfarbe hergestellt werden.

Die Voraussetzungen für Opalstrukturen mit einer vollständigen optischen Bandlücke und die damit verbundenen potentiellen Anwendungen für optische Leiter und Schalter sowie Methoden zur Herstellung künstlicher Opale werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

2.2 Optische Besonderheiten von Invers- und Doppelinversopalen

Während im vorangegangenen Kapitel zunächst auf das Zustandekommen der Strukturfarben kolloidaler Kristalle eingegangen wurde, stehen in diesem Abschnitt das Phänomen der vollständigen photonischen Bandlücke, die dafür nötigen Voraussetzungen und die potentiellen Anwendungen im Vordergrund.

Zunächst soll festgehalten werden, dass die Eigenschaften der photonischen Bandlücke neben Einfallswinkel und Netzebenenabstand nicht nur von den absoluten Werten des Brechungsindex der beteiligten Phasen beeinflusst wird, sondern auch durch deren Kontrast. Das Reflexionsvermögen (relative Reflektivität) R beschreibt das Verhältnis aus der Intensität einfallender und reflektierter Wellen. Im Fall des photonischen Kristalls ist es ein Maß für die Intensität und Brillanz der Farberscheinung. Es hängt vom Verhältnis der Brechungsindices n_1/n_2 der alternierenden Phasen, vom Brechungsindex des umgebenden Mediums und des Substrats und von der Anzahl der beteiligten periodischen Schichten N ab. R wird nach Fresnel mit Gleichung 5 berechnet.^[22,27,32]

$$R = \left[\frac{n_0 - n_s \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}}{n_0 + n_s \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}} \right]^2 \quad \text{Gleichung 5}$$

Die Differenz der beteiligten Brechungsindices schlägt sich weiterhin auf die Bandweite $\Delta\lambda_0$ der photonischen Bandlücke nieder. Diese wird mit steigendem Brechungsindexkontrast breiter, wodurch ebenfalls eine brillantere Farberscheinung beobachtet werden kann. Sie lässt sich nach Gleichung 6 berechnen.

$$\Delta\lambda_0 = \frac{4\lambda_0}{\pi} \arcsin \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right) \quad \text{Gleichung 6}$$

Hierbei ist λ_0 die zentrale Wellenlänge des Photonenbandes.^[27]

Der Einfluss des Brechungsindexkontrastes auf die Bandweite der photonischen Bandlücke ist gleichzeitig der Schlüssel zu vollständigen photonischen Bandlücken. Im Gegensatz zum 1D photonischen Kristall müssen für die Darstellung im Dispersionsdiagramm eines 3D kolloidalen Kristalls die Wechselwirkungen der Photonen mit sämtlichen Netzebenen des Kristallgitters (i.d.R. kubisch flächenzentriert, fcc-Gitter) in allen Raumrichtungen berücksichtigt werden. Die Ergebnisse dieser komplexen Betrachtung sind im Dispersionsdiagramm für einen kolloidalen Kristall aus SiO_2 -Partikeln in Abbildung 2-6 gezeigt. Die Ausbreitungsrichtung der Photonen wird jeweils zwischen den Symmetriepunkten X, U, L, Γ , W und K des Polyeders in der ersten Brillouin-Zone repräsentativ für die jeweiligen Netzebenen dargestellt.

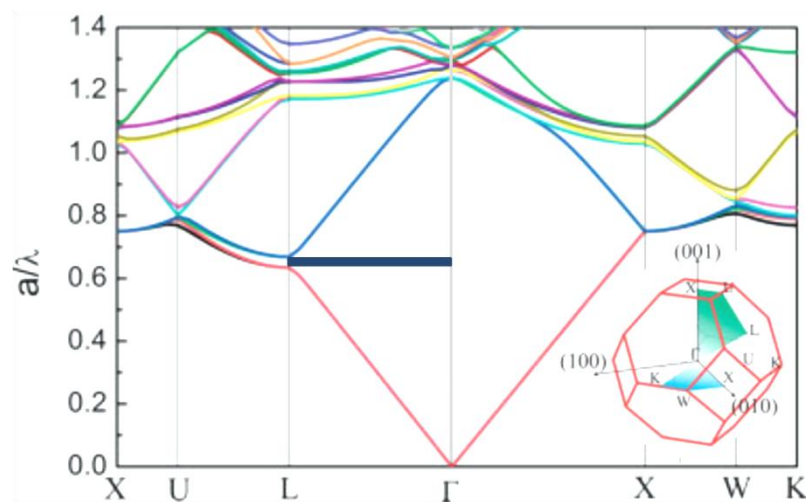


Abbildung 2-6: Dispersionsdiagramm eines kolloidalen Kristalls aus SiO_2 -Kugeln im fcc-Gitter mit der Darstellung des symmetrischen Polyeders im reziproken Raum. Die Pseudobandlücke entlang der (111)-Ebene ist mit der dunkelblauen Fläche markiert (Ausbreitungsrichtung ΓL). Diese Abbildung wurde übernommen von Lopez^[33] mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“.

Durch das Einzeichnen der Bänder wird die mögliche Ausbreitung von Photonen frequenzabhängig in sämtliche Raumrichtungen visualisiert. Bandlücken erschließen sich, wenn das Minimum des höher-energetischen Bandes nicht mit dem Maximum des darunterliegenden Bandes überlagert. So ergibt sich für einen einfachen kolloidalen Kristall aus SiO_2 -Kugeln eine Pseudobandlücke entlang der (111)-Ebene (in Abbildung 2-6 mit einer dunkelblauen Fläche in Ausbreitungsrichtung ΓL markiert). Diese Pseudobandlücke ist für das Farbspiel von Opalen verantwortlich, wie in Kapitel 2.1 beschrieben.

Die Verbreiterung der Bandlücke ist nach Gleichung 6 durch die Erhöhung des Brechungsindexkontrasts möglich. Die Generierung einer vollständigen Bandlücke gelingt Berechnungen zufolge durch das Invertieren der Struktur des kolloidalen Kristalls mit einer hochbrechenden Matrix.^[29-30,34-36] Eine solche Struktur wird als Inversopal bezeichnet. Die Kugelzwischenräume werden in diesem Fall mit einem hochbrechenden Material gefüllt und die Kugelphase wird anschließend entfernt, sodass ein maximaler Brechungsindexkontrast besteht (siehe Abbildung 2-7 links). Das Dispersionsdiagramm für die resultierende Inversopalstruktur aus Silizium ($n \cong 3,45$) ist in Abbildung 2-7 (rechts) dargestellt.

Sowohl eine verbreiterte Pseudobandlücke entlang der (111)-Ebene, als auch eine vollständige Bandlücke können hier beobachtet werden.

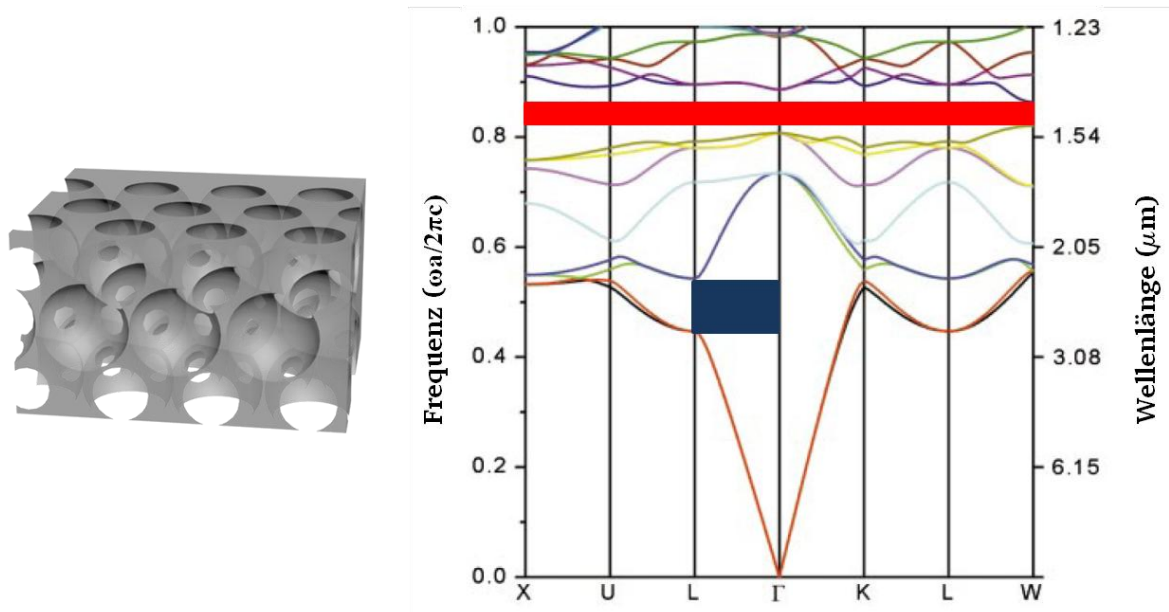


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung eines Inversopals (links) und das Dispersionsdiagramm eines Silizium-Inversopals (rechts) mit vollständiger photonischer Bandlücke (rote Fläche) und verbreiteter Pseudobandlücke entlang der (111)-Ebene (dunkelblaue Fläche). Diese Abbildung wurde übernommen von Blanco et al.^[35] mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“.

Von der Realisierung einer vollständigen photonischen Bandlücke wurde bereits in den 1990ern berichtet. Die unzureichende Beweislage und die unzuverlässige Reproduzierbarkeit ließen die entstandene Euphorie jedoch vorerst verblassen.^[14] Erst im Jahr 2008 gelang Rinne et al. ein überzeugender Beweis für die erfolgreiche Herstellung eines Silizium-Inversopals mit vollständiger photonischer Bandlücke im nahen Infrarot-Bereich. Durch den Einbau dreidimensionaler Defektstrukturen innerhalb des Inversopals konnte das Licht zielgerichtet im photonischen Kristall geleitet werden.^[37] Diese Entdeckung eröffnet die Verwendung von Opalstrukturen als optische Leiter in der Telekommunikationstechnik oder für rein optische Schaltkreise, wodurch sie Potential für die Integration in Quantencomputern aufweisen.^[26,38-39]

Wenn es nun gelingt, die Lage oder das Vorhandensein vollständiger photonischer Bandlücken in Opalstrukturen reversibel zu steuern, ist zudem der Einsatz als optischer Schalter naheliegend. Spannende Erkenntnisse lieferten hierzu Untersuchungen von Hess et al. an sogenannten Doppelinversopalen mittels plane-wave-Simulationen.^[40] Als Doppelinversopal wird hier eine Opalstruktur bezeichnet, in deren Kavitäten jeweils eine bewegliche Kugel mit kleinerem Durchmesser vorliegt. Eine Periodizität wird in dieser Opalstruktur durch eine symmetrische Anordnung der kleinen Kugeln gewährleistet. Die Simulation der Bänderstrukturen von Doppelinversopalen mit willkürlicher Position der inneren Kugel würde immense Rechenkapazitäten beanspruchen. Deshalb wurden zunächst verschiedene Simulationen mit allen Kugeln an der gleichen Position innerhalb der Pore angestellt.^[41] Die Berechnungen

wurden für einen Doppelinversopal aus TiO_2 -Kugeln in einer Zinnsulfid-Matrix durchgeführt. Anhand der resultierenden Dispersionsdiagramme konnte die Möglichkeit des Ein- und Ausschaltens einer vollständigen photonischen Bandlücke in Doppelinversopalen durch die Positionsänderung der inneren Kugel vorhergesagt werden (siehe Abbildung 2-8).^[42-44]

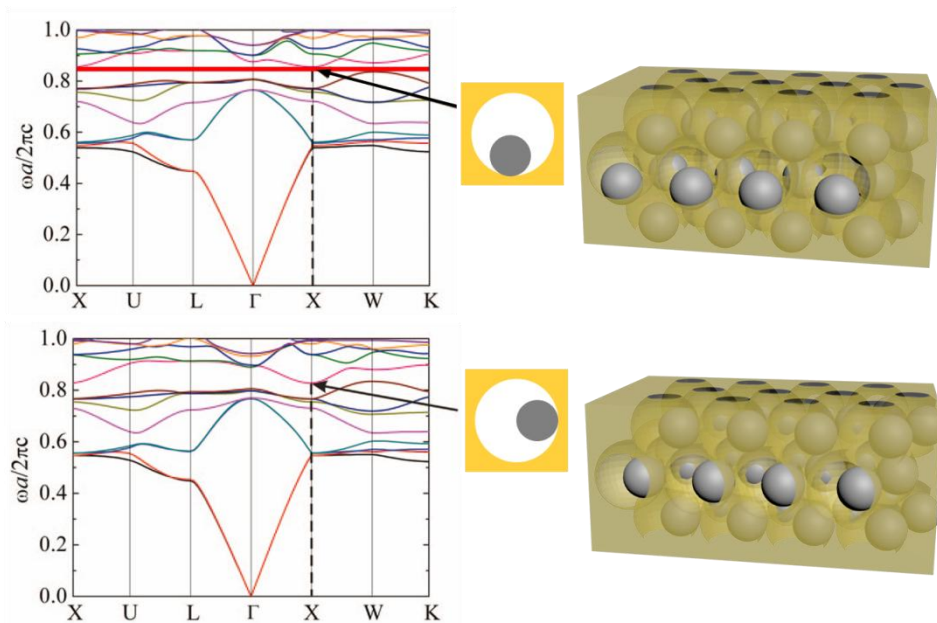


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung zur Schaltung einer vollständigen photonischen Bandlücke in einem Doppelinversopal aus TiO_2 -Kugeln in einer Zinnsulfid-Matrix (rechts) mit den zugehörigen Dispersionsdiagrammen (links). Diese Abbildung wurde übernommen von Aryal et al.^[43] mit Genehmigung von „AIP Publishing LLC“.

Ist die Position der inneren Kugel aus dem Zentrum entlang der (110)-Achse verschoben, wie es im einfachsten Fall durch die Wirkung der Schwerkraft denkbar ist, ist durch diese Geometrie eine vollständige Bandlücke zu beobachten (in Abbildung 2-8 oben dargestellt). Diese Bandlücke ist anhand der Simulationen nicht mehr vollständig, wenn die Kugeln in (100)-Richtung verschoben sind (Abbildung 2-8 unten). Eine schaltbare vollständige photonische Bandlücke ist somit theoretisch darstellbar, zur Realisierung solcher Systeme besteht allerdings noch Forschungsbedarf im präparativen Sektor.

2.3 Herstellung kolloidaler Kristalle

Die Anordnung monodisperser Partikel zu einem kolloidalen Kristall ist ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit und kann über unterschiedliche Methoden erfolgen. Abhängig von der Herstellungsmethode, den verwendeten Materialien und der Partikelarchitektur können freistehende, geträgerte, inverse oder doppelinverse Opalschichten entstehen. Diese können zudem elastisch oder rigide hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften sein. Um die einzigartigen optischen Eigenschaften des photonischen Kristalls zu erzielen, muss neben der Periodizität durch eine hohe Ordnung auch der

Brechungsindex von Partikeln und deren Zwischenraum einen ausreichenden Kontrast aufweisen. Dies muss bei der Wahl der Materialien für die Kugel- und Matrixphase berücksichtigt werden.

Für die meisten Herstellungsmethoden wird die Selbstorganisation monodisperser, sphärischer Partikel zu kubisch oder hexagonal dichtesten Packungen genutzt.^[45-46] In stabilen kolloidalen Dispersionen bewegen sich Partikel gemäß der Brownschen Molekularbewegung und stoßen sich durch gleichnamige Oberflächenladungen gegenseitig ab. Durch langsame Erhöhung der Kolloidkonzentration werden die Partikel durch die repulsiven Wechselwirkungen mit ihren Nachbarn in der Bewegungsfreiheit behindert. Abhängig von den Abstoßungskräften ist die Kristallstruktur ab einer kritischen Konzentration thermodynamisch am stabilsten.^[45] Für die Herstellung künstlicher Opalschichten kann die Organisation der Partikel durch Sedimentation und Konvektion sowie durch elektrische oder magnetische Felder und Scherfelder induziert und begünstigt werden.^[24] Man unterscheidet zwischen dichtestgepackten kolloidalen Kristallen unter der Einnahme von 74 Vol% und den nicht-dichtestgepackten kolloidalen Kristallen. Letztere sind durch weitreichende repulsive Wechselwirkungen schon bei relativ geringen Konzentrationen durch Minimierung der Wechselwirkungsenergie stabil^[45] und können durch Aushärtung des Dispersionsmediums eingefroren werden.

Im Folgenden werden ausgewählte Beispiele für die Herstellung von Opalschichten mit den jeweiligen Besonderheiten sowie Vor- und Nachteilen beschrieben.

2.3.1 Geträgerte Opalfilme

Die einfachste und älteste Methode zur Herstellung von Opalschichten ist das (kontrollierte) Eintrocknen von Dispersionen monodisperser Partikel auf einem Substrat. Bei der Benetzung des Substrats verdunstet das Lösungsmittel am Meniskus am schnellsten, wodurch die Partikel konvektiv zur Verdunstungsfront fließen und sich dort organisieren. Die Verwendung eines ebenen Substrats führt zu einer einheitlichen Ausrichtung des Kristallgitters mit der (111)-Ebene parallel zur Substratoberfläche.^[47] Durch den Volumenschrumpf während des Trocknungsprozesses kommt es zu Spannungsrissen innerhalb der Opalschicht. Die Rissbildung lässt sich durch Variationen der Kristallisationsbedingungen, wie Temperatur, Partikelkonzentration und Luftströmungen oder unter Verwendung eines fließenden Substrates, wie beispielsweise flüssigem Gallium, minimieren.^[47-48] Verbesserte Kontrolle über die Schichtdicke und deren Einheitlichkeit über den gesamten Film erlangt man durch die vertikale Abscheidung.^[49] Hierbei wird ein flaches Substrat vertikal in eine Dispersion getaucht. Der Meniskus bewegt sich durch langsames Herausziehen des Substrats oder Verdampfen der Flüssigkeit gleichmäßig in eine Richtung. Untersuchungen von Khunsin et al. haben außerdem gezeigt, dass die Beschallung des kristallisierenden Films eine Dynamik induziert, welche förderlich für eine rissfreie Kristallisation wirken kann.^[50]

Eine ebenfalls weit verbreitete Herstellungsmethode künstlicher Opalschichten erfolgt über eine von der Mitte des Trägermaterials radial induzierte Strömung als Folge einer schnellen, horizontalen Rotation, dem sogenannten Spincoating. Im Gegensatz zur vertikalen Abscheidung handelt es sich hierbei um ein sehr schnelles Verfahren, welches ebenfalls zu gleichmäßigen Opalschichten führt.

Das Prinzip der vertikalen Abscheidung und des Spincoatings sowie beispielhaft eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer aus vertikaler Abscheidung erhaltenen Opalschicht sind in Abbildung 2-9 dargestellt.

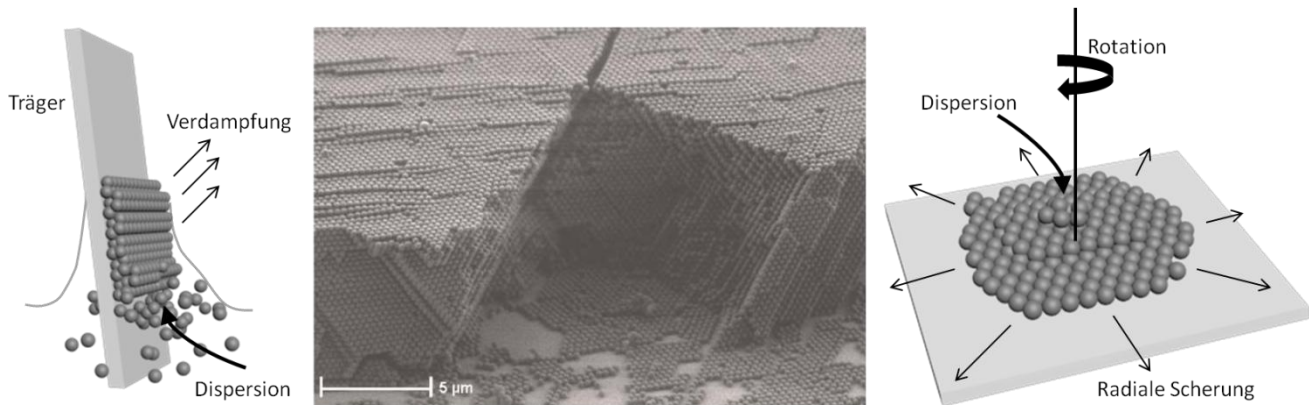


Abbildung 2-9: Prinzip der Selbstanordnung monodisperser Kolloide über die vertikale Abscheidung (links) und des Spincoatings (rechts) zur Herstellung geträgerter kolloidaler Kristalle, sowie eine REM-Aufnahme einer resultierenden Opalschicht (Mitte). Diese Abbildung wurde übernommen von Lange et al.^[47] mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“.

Da diese Methoden jedoch lediglich die Anordnung einzelner loser Kugeln bewirken, sind die resultierenden Opalschichten sehr fragil und mechanisch unbeständig. Dem kann durch nachträgliches Verbinden der Kugeln an den Berührungspunkten entgegengewirkt werden. Dies gelingt durch Sinterprozesse von SiO_2 -Opalschichten oder Vernetzungsreaktionen in Polymer-Opalschichten.^[51-53] Alternativ können die Poren zwischen den Kugeln mit einer Polymer-, Monomer-, oder anorganischen Präkursorlösung infiltriert werden, um den kolloidalen Kristall nachträglich durch eine Matrix zu stabilisieren (siehe Abbildung 2-10).^[54]

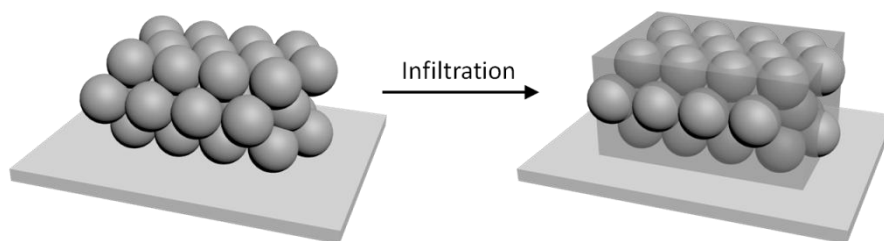


Abbildung 2-10: Prinzip der Infiltration eines geträgerten kolloidalen Kristalls.

Beide Methoden erhöhen die mechanische Stabilität der Opalschichten. Durch die Infiltration und Ausbildung einer stabilen Matrix werden zusätzlich die optischen Eigenschaften beeinflusst, da sich der effektive Brechungsindex und der Brechungsindexkontrast verändern. Die Variabilität der Infiltrations-

Methode ermöglicht zudem eine Erweiterung des Eigenschaftsprofils von Opalschichten, wie sie in den folgenden Abschnitten erörtert werden.

2.3.2 Freistehende Opalfilme

Freistehende Opalfilme können zum einen über die in Abbildung 2-10 beschriebene Templatrouten hergestellt werden. Die mechanische Stabilität wird nachträglich durch das Einbringen einer flexiblen polymeren Matrix erzeugt, sodass der Opalfilm ohne Schaden zu nehmen vom Trägermaterial abgetrennt werden kann.^[55-56] Alternativ kann das Matrixmaterial oder dessen Vorläufer bereits während der Selbstanordnung zur Dispersion gegeben werden, sodass sich dieses schon beim Eintrocknen zwischen den Partikeln anlagern kann. Das sogenannte Coassembly erspart einen Prozessschritt und kann der Rissbildung vorbeugen.^[57]

Nach einem ähnlichen Prinzip konnten Kanai et al. durch das Scheren einer Polystyrol-Partikel-Dispersion in Anwesenheit eines wasserlöslichen Monomers, Vernetzers und Initiators einen nicht-dichtest gepackten kolloidalen Kristall erzeugen und diesen durch Initiierung der Polymerisation in einer Gelmatrix freistehend stabilisieren. Durch langsames Verdampfen des Wassers wurde durch den homogenen Volumenverlust ein freistehender, rissfreier, dichtest-gepackter kolloidaler Kristall erhalten.^[58]

Eine elegante Methode zur Herstellung freistehender Polymeropalfilme ist das in Darmstadt am Deutschen Kunststoffinstitut entwickelte Schmelzescher-Verfahren.^[59] Im ursprünglichen Verfahren wurden durch sequentielle semikontinuierliche Emulsionspolymerisation vernetzte, monodisperse Polystyrol-Partikel mit einer durch Allylmethacrylat vernetzten Zwischenschicht hergestellt. Die verbleibenden Doppelbindungen dienen als Pfropfpunkte für eine weitere Schale aus weichem und verarbeitbarem Ethylacrylat (siehe Abbildung 2-11).

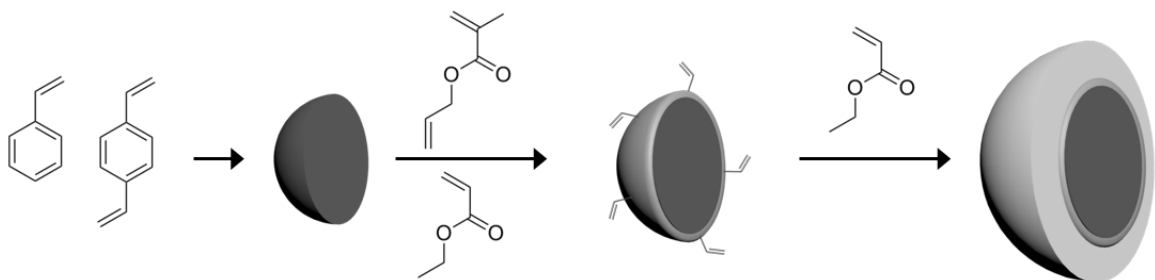


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des sequentiellen Wachstums der Kern-Zwischenschicht-Schale Partikel für die Verwendung im Schmelzescher-Verfahren.

Getrocknet kann die gummiartige Masse zwischen zwei planen Platten und einer PET-Folie bei entsprechenden Verarbeitungstemperaturen gepresst werden. Durch den Druck fließt die polymere Masse in radialer Richtung, sodass sich durch die Scherung geordnete, hexagonal-dichteste Schichten der

Kern-Partikel ausgehend von den Pressplatten zu einem dreidimensionalen kolloidalen Kristall in einer polymeren Matrix stapeln (siehe Abbildung 2-12).^[60-61]

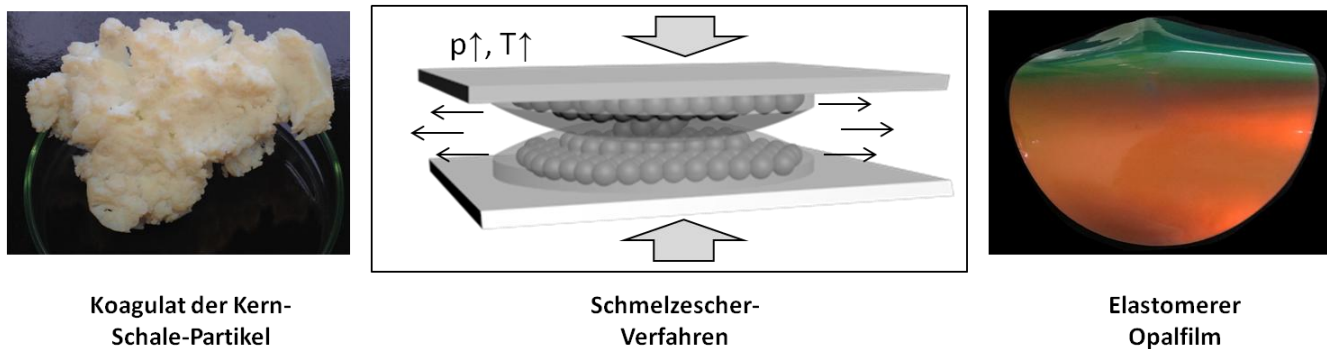


Abbildung 2-12: Foto der koagulierten Kern-Schale-Partikel (links), Prinzip des Schmelzescher-Verfahrens für die Herstellung elastomerer Opalfilme (Mitte) und Foto des resultierenden Opalfilms (rechts).

Die Schmelzescherung kann außerdem kontinuierlich über Walzen und Umlenkrollen betrieben werden und ist somit für die großtechnische Herstellung großflächiger Opalfilme geeignet.^[25,62] Das Verfahren ist zudem erweiterbar auf die Verwendung anorganischer Kern-Partikel^[41] und einer Vielzahl verschiedener Polymere, vorausgesetzt sie sind über die starved-feed Emulsionspolymerisation zugänglich (siehe Abschnitt 3.4). Dadurch lassen sich optische und mechanische Eigenschaften des Opalfilms gezielt beeinflussen.^[63] Die polymere Masse kann weiterhin vor dem Pressvorgang mittels Extruder mit verschiedenen Additiven versehen werden. Die Verwendung von Vernetzern ermöglicht den Zugang zu reversibel dehnbaren, elastischen Filmen.^[64] Ruß-Nanopartikel intensivieren die Reflexionsfarben durch erhöhten Kontrast.^[65-66] Zusammengefasst handelt es sich bei dem Schmelzescher-Verfahren um einen sehr flexiblen und großtechnisch anwendbaren Herstellungsprozess elastomerer Opalfilme, deren Eigenschaften in jedem Prozessschritt, angefangen bei der Partikel-Synthese, variierbar sind.

2.3.3 Inversopale

Opalschichten mit einer formstabilen Matrix, geträgert oder freistehend, können durch selektives Entfernen der Kugelpase invertiert werden. In den meisten Fällen werden somit durch die Erhöhung des Brechungsindexkontrasts zwischen Matrix und Kugelpackung sehr brillante Reflexionsfarben erreicht. Ein Opalfilm aus PMMA-Kugeln und einer SiO_2 -Matrix hat beispielsweise nur einen minimalen Brechungsindexkontrast und ist deshalb nahezu transparent ($n_{\text{PMMA}} = 1,49$; $n_{\text{SiO}_2, \text{amorph}} = 1,46$). Der entsprechende Inversopal zeigt hingegen ausgeprägte Reflexionsfarben, wenn PMMA durch Luft ersetzt wird ($n_{\text{Luft}} = 1,0$). Das Invertieren eines dichtest gepackten kolloidalen Kristalls kann durch die Berührungspunkte der Kugeln außerdem zu einem durchgängigen, infiltrierbaren makroporösen Material mit großer spezifischer Oberfläche führen.

Wie bei den freistehenden Filmen, beschrieben in Kapitel 2.3.2, gibt es drei Wege für die Erzeugung invertierbarer Opalschichten, (i) die Infiltration des fertigen kolloidalen Kristalls mit dem Matrixmaterial oder dessen Vorläufer in Lösung, als Schmelze oder über die Gasphase, (ii) das Coassembly von Kugelpartikeln und Matrixmaterial und (iii) die Organisation von Kern-Schale-Partikeln mit nachträglich selektiv entfernbarem Kern (siehe Abbildung 2-13).^[54]

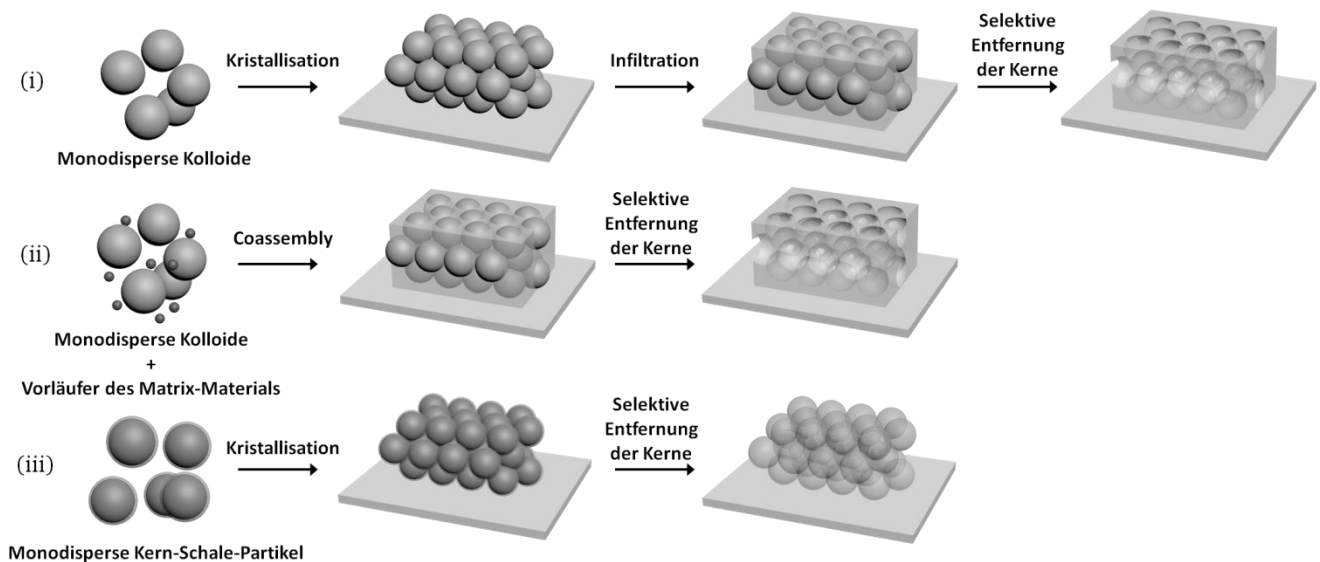


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der beschriebenen Herstellungsmethoden von Inversopalen. Der Vorläufer des Matrixmaterials ist in (ii) durch kleine Kugeln dargestellt.

Im Gegensatz zu den freistehenden Filmen ist das Kriterium einer flexiblen Matrix für Inversopale keine Voraussetzung. Dadurch ist vor allem der Einsatz verschiedener anorganischer Materialien aufgrund ihrer optischen, thermischen und chemischen Eigenschaften von Interesse.^[54] Die Vielfalt der einsetzbaren Matrixmaterialien soll durch die Auflistung einiger in der Literatur beschriebener Beispiele in Tabelle 2-1 aufgezeigt werden.

Tabelle 2-1: Beispiele eingesetzter Materialien für Inversopale und dem jeweiligen Verfahren zur Ausbildung der Matrix.^[67]

Matrix-Material	Eingebracht durch
SiO ₂	(Sol-gel-)Hydrolyse, Partikelinfiltration
TiO ₂	(Sol-gel-)Hydrolyse, Partikelinfiltration, Gasphasenabscheidung
Nb ₂ O ₅ , ZrO ₂ , WO ₃ , Al ₂ O ₃ , Zeolithe	Hydrolyse
Polymere	Polymerisation, Vernetzung
Graphit, Diamant, amorpher Kohlenstoff	Pyrolyse, Gasphasenabscheidung
CdSe Nanokristalle	Partikelinfiltration, Elektroabscheidung
NiO, Ni	Salzfällung, H ₂ Reduktion
Cu, Ag, Pt, Ni, Au	Saatwachstum, stromlose Abscheidung
Gold	Partikelinfiltration

Die selektive Entfernung der Kugelphase erfolgt für Polymerkerne mit thermisch stabiler Matrix über das Verbrennen der organischen Bestandteile. Anorganische Kugeln in einer polymeren Matrix werden allgemein über Ätzzvorgänge entfernt.^[67] Durch die hohe Variabilität in der Materialauswahl gibt es zahlreiche Arbeiten über die Herstellung von Inversopalen. Abhängig von deren Anwendung kann das Augenmerk auf den chemischen, mechanischen oder optischen Eigenschaften des Matrix-Materials liegen. In anderen Fällen ist die Vermeidung von Rissen und Defekten oder die Kontrolle über die Porengröße, die Porendurchgängigkeit und die Schichtdicke entscheidend.

Die Herstellung hochgeordneter, großflächig rissfreier Inversopale vorwiegend aus SiO₂, aber auch anderen Anorganika wie TiO₂, wurde von Aizenberg et al. beschrieben. Die Opalschichten wurden durch das Coassembly von Polystyrol-Partikeln und dem jeweiligen anorganischen Präkursor mittels vertikaler Abscheidung und anschließender thermischer Behandlung hergestellt.^[68-69] Durch Variationen des Temperaturprogramms konnten zudem formanisotrope Kavitäten erzeugt werden, deren vorwiegend horizontale Porenverbindungen die Ausbreitungsrichtung von Fluiden in diesem Material vorgibt.^[70]

Flexible, freistehende Polymerinversopale wurden unter anderem von Kim et al. durch das Coassembly monodisperser SiO₂-Partikel mit einem UV-Licht-vernetzbaaren Triacrylat beschrieben. Die durch die Vernetzung freitragende Opalschicht wird durch selektives Herauslösen der SiO₂-Kerne mittels Flusssäure (HF) invertiert.^[57]

Auch über das Schmelzescher-Verfahren ist durch die Verwendung von SiO₂/Polymer Kern-Schale-Partikeln eine durch HF-Ätzung invertierbare Opalschicht zugänglich.^[41,71] Verglichen mit den konventionellen Opalfilmen aus dem Schmelzescher-Verfahren muss bei den polymeren Inversopalfilmen darauf geachtet werden, dass die Matrix mechanisch ausreichend stabil ist, um das Kollabieren der Poren während der Trocknung zu verhindern. Dies gelingt durch die Verwendung eines Polymers mit hoher Glasübergangstemperatur oder durch eine ausreichende Vernetzung der Matrix. Alternativ kann der Inversopal dauerhaft feucht gehalten werden, um die geordnete Porenstruktur zu erhalten. Vowinkel et al. zeigten kürzlich, dass über das Schmelzescher-Verfahren durch das Aufbringen einer schmelzbaren Polystyrol-co-Acrylnitril-Schale auf SiO₂-Partikel die Herstellung einheitlich poröser Kohlenstoffinversopale möglich ist. Nach dem Schmelzescheren wird die Matrix durch erhöhte Temperatur vorvernetzt. Anschließend werden die SiO₂-Kerne mittels Flusssäure entfernt und schließlich wird die Polymermatrix bei hohen Temperaturen karbonisiert.^[72]

2.3.4 Doppelinversopale

Als Doppelopal gilt eine Opalschicht, deren Kugelphase aus einer inneren und äußeren Schicht besteht. Wird nun die äußere Schicht selektiv entfernt, entsteht ein Inversopal, dessen Hohlräume jeweils von einem losen Partikel besetzt sind, hier als Doppelinversopal bezeichnet (vgl. Abbildung 2-14).

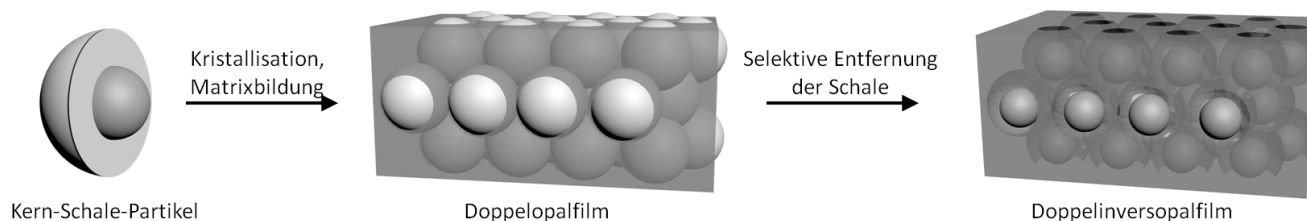


Abbildung 2-14: Einfachste Darstellung von Doppelopal- und Doppelinversopalstrukturen.

In Abbildung 2-14 ist eine intuitive Präparationsroute für Doppelinversopalschichten dargestellt. Kern-Schale-Partikel fungieren als Kugelphase, eingebettet in einer Matrix, wobei die Schale nachträglich selektiv entfernt werden kann.

Ruhl et al. ist dies über die vertikale Abscheidung von SiO_2 -Kern/PMMA-Schale-Partikeln aus der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation gelungen. Der kolloidale Kristall wurde anschließend über eine Gasphasenabscheidung mit TiO_2 bzw. Zinksulfid infiltriert und die polymere Zwischenschicht anschließend bei 240°C unter Luftatmosphäre entfernt.^[44] Wegen des Fokus auf die optischen Eigenschaften, wurden in dieser Arbeit Titandioxid und Zinksulfid als Matrixmaterialien gewählt. Diese weisen im Vergleich zu den SiO_2 -Kugeln einen deutlich höheren Brechungsindex auf.

In einer Arbeit von Rhee et al. wurde hingegen Wert auf die Poreneigenschaften und den beeinflussbaren Größenausschluss der Doppelinversopal-Struktur für Anwendungen zur Filtration gelegt.^[73] Monodisperse Polystyrol-Kern/ SiO_2 -Schale-Partikel wurden mittels vertikaler Abscheidung auf einem Glasobjektträger kristallisiert. Die Infiltration des Templats mit Polyurethanacrylat wurde durch Spincoating erreicht. Nach anschließender UV-Vernetzung konnte die SiO_2 -Zwischenschicht des freitragenden Doppelopalfilms mit 5%iger Flusssäure entfernt werden. Die Variabilität im Größenausschluss der entstandenen Membran ist durch die Einstellung der PS-Partikelgröße gewährleistet und wurde über die Filtration von Goldnanopartikeln bestätigt.

Yoo et al. gelang der Aufbau einer Doppelinversopal-Struktur aus der Intention heraus, monodisperse Zeolith-Partikel aus einem hydrothermalen Verfahren zu erzeugen.^[74] Hierzu wurde ein Kohlenstoffinversopal über die Kristallisation von PMMA-Partikeln, der Infiltration mit Resorcin-Formaldehydharz und der anschließenden thermischen Behandlung hergestellt.^[75] Dieser diente anschließend als Templat für die parallel in den Kavitäten heranwachsenden Partikel. Die gleichnamige Oberflächenladung der Inversopal-Matrix und der wachsenden Zeolith-Partikel ermöglichte das kontrollierte Wachstum der Partikel in den Poren und somit die Herstellung von Doppelinversopal-Strukturen.^[74]

In ihrem hierarchischen Aufbau ähnlich den Doppelinversopalen ist die von Watanabe et al. beschriebene zweidimensionale Selbstanordnung von Hohlkugeln, die einen beweglichen Kern beinhalten. Die Herstellung monodisperser hierarchisch aufgebauter Partikel mit anorganischem Kern, einer polymeren Zwischenschicht und einer anorganischen Schale gelingt aus der Kombination der in Kapi-

tel 3.3 beschriebenen Methoden. Nach dem thermischen Abbau der organischen Bestandteile erhält man die wegen ihres Aufbaus als „Yolk/Shell“ beschriebenen Partikel, welche grundsätzlich zu kolloidalen Kristallen angeordnet werden könnten.^[76]

3 Herstellung monodisperser sphärischer Kolloide

Grundlage für die Erzeugung von Opalstrukturen über Selbstorganisationsprozesse ist das Vorhandensein monodisperser Kugeln. Die Herstellung submikroskopischer Partikel einheitlicher Größe, Form und Zusammensetzung ist in akademischen und technologischen Kreisen für vielseitige Anwendungen von großem Interesse.^[77] Bei den Partikeln kann es sich um anorganische und organische Materialien oder um eine Kombination aus beiden, sogenannten Hybridmaterialien, handeln. Sie können als kompakte oder weiche Kugeln vorliegen, Kern-Schale-Strukturen aufweisen, über Kavitäten verfügen und chemisch homogen oder inhomogen aufgebaut sein. Viele Eigenschaften der Partikel und vor allem deren Kollektiv hängen von der Größe und der Größenverteilung ab. Die Monodispersität gewährleistet bei Anwendungen u.a. im Bereich der gezielten Wirkstoffabgabe, in der Katalyse, in Pharmazeutika oder Kosmetika die Einheitlichkeit der Eigenschaften jedes Einzelpartikels.^[78]

Für die in dieser Arbeit behandelten kolloidalen Kristalle sind die Steuerung der Partikelgröße und die enge Größenverteilung der verwendeten Partikel von besonderer Bedeutung. Für den Aufbau der gewünschten periodischen Strukturen ist die Monodispersität der Partikel (weniger als 5% Abweichung des mittleren Durchmessers nach dem *National Institute of Standards and Technology*) entscheidend.^[22,79] Die chemische Zusammensetzung der Partikel wirkt sich außerdem auf die optischen und mechanischen Eigenschaften der resultierenden Opal-Strukturen aus. In den vergangenen Jahrzehnten wurde eine Vielzahl an Syntheserouten für die Herstellung monodisperser Kolloide aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Architekturen entwickelt. Die wichtigsten Methoden werden in diesem Kapitel beschrieben.

3.1 Anorganische Kolloide

Abhängig von den gewünschten chemischen, optischen, elektronischen, thermischen oder magnetischen Eigenschaften ist es möglich, monodisperse sphärische Partikel aus verschiedenen anorganischen Materialien herzustellen. Bei sämtlichen Methoden wird von einer im Reaktionsmedium löslichen Vorläuferverbindung ausgegangen. Diese wird chemisch oder thermisch zu der entsprechenden unlöslichen Zielverbindung umgesetzt, wodurch Nano(kristallisations)keime entstehen. Durch kontrolliertes Wachstum oder Aggregieren dieser Keime können schließlich monodisperse Partikel entstehen. In einstufigen Synthesen wird die Kontrolle über die Partikelgröße meist durch die Anwesenheit von Stabilisatoren gewährleistet. In mehrstufige Synthesen, den sogenannten Saat-Wachstums-Methoden, wird über die Reaktionsgeschwindigkeit und das Konzentrationsverhältnis von Saatpartikel, Vorläuferverbindung und ggf. Stabilisatoren gewährleistet, dass keine Sekundärnukleation stattfindet. Dadurch können alle Partikel im Durchschnitt gleichmäßig wachsen.

Am umfangreichsten untersucht ist wohl die Herstellung monodisperser Partikel aus Siliziumdioxid. Stöber et al. entwickelten im Jahr 1968 eine Variante des Sol-Gel-Prozesses. Bei dieser Methode ermöglicht ein schrittweises Wachstum die zuverlässige Synthese monodisperser, sphärischer Partikel von unter 100 nm bis zu 2 μm im Durchmesser.^[80-81] Beim Stöber-Prozess werden Siliziumalkoxide, meist Tetraethylorthosilicat (TEOS), basisch in Alkohol-Wasser-Lösungen hydrolysiert und anschließend zu SiO_2 kondensiert. Unlösliche Oligomere bilden dabei Keime im Nanometerbereich, welche im Verlauf der Reaktion zu gleichmäßigen Kugeln heranwachsen. Diese robuste Synthese ist wegen des geringen präparativen Aufwands sehr interessant. Außerdem weisen die hervorgehenden SiO_2 -Partikel eine für anorganische Materialien vergleichsweise hohe Dichte verfügbarer Oberflächenhydroxygruppen auf, die für chemische Postfunktionalisierungen zur Verfügung stehen. Deshalb sind diese Partikel gut einsetzbar für Trägermaterialien in biologischen Anwendungen oder in der Katalyse, für die Herstellung künstlicher Opalschichten oder für Modellsysteme.

Analog zum Stöberprozess konnten auch monodisperse Titandioxid-Partikel durch die Hydrolyse von Titanalkoxiden hergestellt werden. Die erhöhte Hydrolysereaktionsgeschwindigkeit gegenüber vergleichbaren Siliziumalkoxiden erschwert jedoch die Kontrolle des Partikelwachstums deutlich.^[82] Titandioxidpartikel sind vorwiegend wegen des hohen Brechungsindex und der (photo)katalytischen Wirkung von Interesse.^[83]

Magnetische Kolloide sind vor allem in den Bereichen der magnetischen Flüssigkeiten, Magnetoseparation und thermomagnetischen Therapien von Interesse.^[84] Ähnlich wie bei Quantenpunkten, deren optische Eigenschaften unmittelbar mit der Partikelgröße zusammenhängen, rührt auch der superparamagnetische Charakter von Magnetit- oder Maghemit-Nanopartikeln von der Ausbildung lediglich einer einzigen magnetischen Domäne her. Dadurch ist die Partikelgröße auf wenige Nanometer limitiert. Um diese einzigartigen Eigenschaften auf größere Partikel (>50 nm) übertragen zu können, gibt es die Möglichkeit, die Nanopartikel mit einer Silicat-Schale zu versehen. Zum einen ist dies eine Möglichkeit die Partikel in polare Medien zu überführen, wie es beispielsweise für biologische Anwendungen notwendig ist.^[85] Gleichzeitig kann die Vielseitigkeit der Oberflächenchemie von SiO_2 für weitere Modifizierungen genutzt werden. Nachteilig hierbei ist die mit dem Partikelwachstum geringer werdende magnetische Ausbeute. Der Gruppe um Yin et al. ist es hingegen gelungen, durch die Hydrolyse von Eisen(III)chlorid in Diethylenglykol in Anwesenheit von NaOH und Polyacrylsäure bei 245°C monodisperse Cluster von superparamagnetischen Nanokristallen zwischen 30 und 175 nm zu erzeugen. Dadurch bleiben die magnetischen Eigenschaften auch bei größeren Partikeln erhalten. Zudem sind die einheitlichen Nanocluster in Wasser dispergierbar und auch für die Umschalung mit einer SiO_2 -Schicht zugänglich.^[86]

Ergänzend zu erwähnen ist auch die Zugänglichkeit von Stoffen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Gold oder Silber für die Herstellung monodisperser Partikel mit interessanten elektronischen und optischen Eigenschaften.^[87-91] Gold stellt vor allem wegen der einzigartigen plasmonischen Eigenschaften eine sehr

stark beforschte Stoffklasse für die Herstellung von Kolloiden dar. Die Herstellung von formanisotropen und monodispersen Goldstäbchen über die Saat-Wachstum-Methode durch Mizellen-Template wurde 2001 von Murphy et al. entwickelt.^[92] Durch intensive Optimierungen und Zuhilfenahme verschiedener koordinierender Additive, wie z.B. Salicylsäure-Derivate, konnte die Gruppe um Murray et al. 2012 über diese Methode detailliert die erfolgreiche Synthese sehr einheitlicher Goldstäbchen mit variabler Größe und Aspektverhältnis beschreiben.^[93] Sowohl die Herstellung sphärischer als auch zylindrischer Partikel erfolgt über die Zugabe einer wässrigen Wachstumslösung aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Tetrachlorogoldsäure zu einheitlichen Saatpartikeln. Das zylindrische Wachstum kann dann durch die Zugabe einer geringen Menge Kaliumiodid unterdrückt werden.^[87] Das Konzept des Saatwachstums ist auch auf Silberpartikel übertragbar. Anstelle der Tetrachlorogoldsäure wird Silbernitrat als Metallquelle verwendet.^[91]

3.2 Polymerbasierte Kolloide

Die Herstellung polymerbasierter sphärischer Partikel erfolgt fast ausschließlich über verschiedene Methoden der Heterophasenpolymerisation, wie Suspensions-, Dispersions- oder Emulsionspolymerisation.^[94-95] Hierbei ist die Wahl der Methode zunächst von der Problemstellung und vor allem von den jeweiligen Möglichkeiten und Limitierungen abhängig. Die erreichbare Größe und Größenverteilung wird vor allem durch den Mechanismus der Partikelformierung und –stabilisierung bestimmt. Eine Übersicht der Partikelgrößenbereiche mittels gängiger Heterophasenpolymerisationstechniken ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

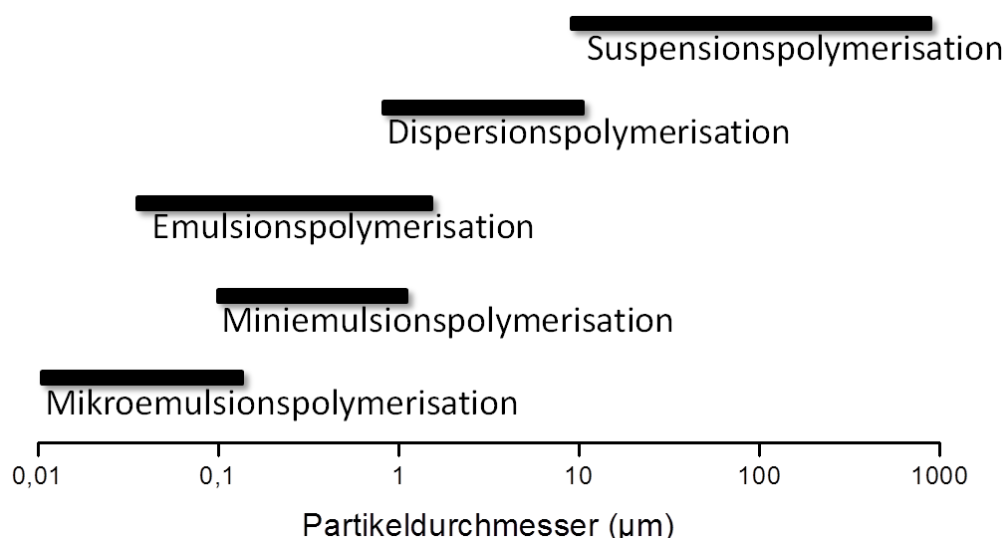


Abbildung 3-1: Übersicht der erreichbaren Partikelgrößenbereiche mittels verschiedener Polymerisationstechniken.^[95-96]

Ähnlich wie bei den anorganischen Kolloiden wird die Monodispersität bei den meisten Methoden über das kontrollierte Wachstum von Keim- oder Saatpartikeln gewährleistet. Da die Partikel volumen-

linear wachsen, nimmt der Durchmesser größerer Keim- oder Saatkornpartikel während des kontrollierten Wachstums langsamer zu als der von kleineren Partikeln. Die Einheitlichkeit nimmt somit durch die sogenannte Selbstschärfung mit dem Partikeldurchmesser zu.^[97]

Monodisperse kolloidale Strukturen können auch über Mizellenbildende Blockcopolymere in selektiven Lösungsmitteln erhalten werden. Hier sind Größe und Größenverteilung der Partikel von der Einheitlichkeit und Länge der Polymerketten abhängig.^[98]

Die Partikelformierung in der Suspensionspolymerisation verläuft überwiegend über die mechanische Dispergierung des Monomers in der wässrigen Phase. Die Polymerisation findet in den Monomertropfen statt, sodass dieses Verfahren in der Regel zu Polymerpartikeln im Mikrometer- bis Millimeterbereich mit breiter Größenverteilung führt. Durch Prozessoptimierungen und der Verwendung von Stabilisatoren können Größe und Größenverteilung der Partikel gesteuert werden. Monodisperse Partikel im submikroskopischen Bereich sind jedoch nicht zugänglich.^[99]

Eine von Seiten der Partikelformierung ähnliche Methode, jedoch mit sehr guter Kontrolle über die Dispersität und vielseitigen Einsatzmöglichkeiten hinsichtlich Partikelzusammensetzung und -architektur, stellt die Mikrofluidik dar. Die Partikel bzw. Monomertropfen entstehen hier einzeln an der Spitze einer von der kontinuierlichen Phase umspülten Kapillare. In Abhängigkeit des Kapillardurchmessers, der Grenzflächenspannung und der Strömungsverhältnisse können monodisperse Partikel vom Millimeterbereich bis zu wenigen Mikrometern im Durchmesser entstehen. Die Verwendung von Polymerlösungen und Nanopartikeldispersionen erweitert das Repertoire an zugänglichen Architekturen von monodispersen Partikeln durch dieses Verfahren.^[100]

Die Herstellung monodisperser, submikroskopischer Polymerpartikel durch die Polymerisation in vordefinierten Monomertropfen gelingt in der Miniemulsionspolymerisation. Über die Verwendung ionischer oder nicht-ionischer Tenside deutlich oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration (CMC) können durch Scherung, i.d.R. mittels Ultraschall, stabile monodisperse Monomertröpfchen im Bereich von 50-750 nm erzeugt werden.^[101-102] Um der Ostwaldreifung entgegenzuwirken und somit die Größe und Größenverteilung der formierten Tröpfchen zu erhalten, wird der Monomerphase eine hydrophobe Substanz, wie Cetylalkohol oder Hexadekan zugegeben. Der erzeugte osmotische Druck in den Monomertropfen wirkt dem Dampfdruck und somit dem Volumenverlust entgegen.^[101]

Mikroemulsionen bilden sich bei der Zugabe von bis zu 15 Gew% Tensid auf ~2,5 Gew% Monomer bezogen auf die Gesamtmasse spontan und sind thermodynamisch stabil.^[103] Sie bilden gleichmäßige Tröpfchen im Bereich von 1-100 nm aus und die Partikelformierung sollte somit formell vergleichbar mit der Miniemulsionspolymerisation verlaufen. Candau et al. hatten über quasi-elastische Streuexperimente jedoch herausgefunden, dass die entstandenen Partikel größer sind als die ursprünglichen Monomertropfen. Sie postulieren, dass nicht-nukleierte Mizellen als Monomerreservoir für die nukleierten Mizellen darstellen.^[104] Die extrem hohe Mizellenanzahl mit aktiven Polymerisationszentren liefern zudem eine zu anderen Methoden vergleichsweise hohe Reaktionsgeschwindigkeit.

Das kontrollierte Wachstum von Saat- oder Keimpartikeln und somit die Nutzung der Selbstschärfung wird bei der Emulsions-, Dispersions- und Saat-Quellungspolymerisation beobachtet.

Bei der Saat-Quellungspolymerisation werden vernetzte Polymer-Saatpartikel in Dispersion mit einer Monomer-Initiator-Lösung (meist als Emulsion zugeführt) gequollen. Die Initiierung der Polymerisation führt dazu, dass die Partikel das Volumen des gequollenen Zustands einnehmen. Dieser Prozess lässt sich in mehreren Schritten wiederholen und ermöglicht somit die Herstellung monodisperser Partikel im zweistelligen Mikrometerbereich. Durch die Beimischung eines flüchtigen Lösungsmittels können außerdem einheitliche Poren erzeugt werden. Dadurch sind diese Materialien vor allem für chromatographische Anwendungen oder als Katalysatorträgermaterialien von Interesse.^[105]

Die Dispersionspolymerisation ist ein Spezialfall der Fällungspolymerisation. Zu Beginn liegen Monomer, Initiator, Stabilisator und Lösungsmittel in homogener Phase vor. Durch die Initiierung wachsen unlösliche Oligomere und Polymerketten heran, die sich zu Nukleationskeimen zusammenlagern und von Stabilisatormolekülen (meist lösliche amphiphile Polymere, sogenannte Schutzkolloide) umgeben werden. Daraufhin nehmen die stabilisierten Partikel weitere wachsende Ketten und Monomer auf, sodass ein gleichmäßiges Wachstum zu Polymerpartikeln zwischen 0,1-15 μm erfolgt.^[95,106]

Die Methode der Wahl für die Herstellung monodisperser, submikroskopischer Partikel ($\sim 60\text{--}700\text{ nm}$) ist die Emulsionspolymerisation.^[106] Ein partiell wasserlösliches Monomer wird mit Hilfe eines Tensids (oberhalb der CMC) in Wasser dispergiert und die Polymerisation wird durch einen wasserlöslichen Radikalbildner in der kontinuierlichen Phase gestartet. Formell lässt sich die Emulsionspolymerisation in drei Phasen unterteilen – die Keimbildungsphase, die Wachstumsphase und die Verarmungsphase. Für den Erhalt monodisperser Partikel ist es essentiell, dass die Keimbildungsphase im Vergleich zur Wachstumsphase sehr schnell abgeschlossen ist. So wird gewährleistet, dass alle Partikel möglichst gleich lange wachsen. Während der Wachstumsphase entsteht ein stationärer Zustand hinsichtlich des umgesetzten Monomers in den Partikeln und dem Monomer, welches aus „Tröpfchenreservoirs“ diffusionsgetrieben durch die wässrige Phase nachgeliefert wird. In der Verarmungsphase sind diese Tröpfchen aufgebraucht, sodass das restliche Monomer in Lösung und in den Partikeln umgesetzt wird. Im Gegensatz zur Dispersionspolymerisation ist der erhaltene Latex durch elektrische Ladungen, stammend von Tensiden und geladenen Initiator-Endgruppen, stabilisiert.^[107] Eine bedeutende Weiterentwicklung der konventionellen Emulsionspolymerisation ist die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation. Die Funktion der Tenside wird hierbei von Polymerketten mit ionischer Endgruppe, stammend vom Initiator, erfüllt. Diese Methode ist vor allem für Anwendungen interessant, bei denen sich die Verunreinigung des Produkts durch Tenside störend auswirkt. Die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation wurde inzwischen für zahlreiche Monomere untersucht.^{[108-}

109]

Neben dem Batch-Verfahren ist es möglich, die Emulsionspolymerisation im semikontinuierlichen Betrieb durchzuführen. Einem Latex aus Saatpartikeln wird hierbei eine Monomeremulsion kontinuier-

lich so langsam zugeführt, dass sich das System ständig in der Verarmungsphase befindet. Dieses Verfahren wird deshalb auch „starved-feed“ Emulsionspolymerisation genannt. Die starved-feed Methode birgt einige Vorteile gegenüber der Batch-Emulsionspolymerisation hinsichtlich der Kontrolle über die Partikelgröße und die Partikelarchitektur. Da das Partikelwachstum direkt proportional zu dem zudosierten Monomervolumen ist, lässt sich die Partikelgröße sehr genau einstellen. Beim Erreichen der Zielgröße, prüfbar durch Probenentnahme, wird die Zugabe einfach beendet. Zudem kann zwischen einer Vielzahl von Vinylmonomeren und (Meth)acrylaten gewählt werden. Durch einen Wechsel des Monomers in der zugeführten Emulsion können chemisch inhomogene Polymerpartikel, sogenannte Strukturlatices, hergestellt werden.^[107,110] Als einfachstes und gängigstes Beispiel sei hier die Kern-Schale-Struktur genannt. Aufgrund der Relevanz der starved-feed Emulsionspolymerisation für die vorliegende Arbeit, werden die Möglichkeiten und Limitierungen dieser Methode in Abschnitt 3.4 nochmals aufgegriffen.

3.3 Hybride Kern-Schale-Partikel

Die Synthese anorganisch-organischer Kern-Schale-Partikel dient in der Regel zur Kombination der materialspezifischen Eigenschaften beider Komponenten. Dies können typischerweise optische, magnetische, mechanische oder elektrische Eigenschaften von Anorganika und die Flexibilität sowie Verarbeitbarkeit von Polymeren sein. Alternativ kann eines der beiden Materialien als Templat dienen und nachträglich selektiv entfernt werden, wodurch zum Beispiel definierte Hohlstrukturen entstehen.

Eine häufig verwendete Methode, um dünne Polymerschichten auf anorganische Kolloide aufzubringen, ist das Polymerpfropfen. Zur direkten Bindung von Polymeren auf Partikeloberflächen wird allgemein zwischen dem „grafting-to“ und dem „grafting-from“ Verfahren unterschieden. Beim grafting-to werden Polymerketten mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche chemi- oder physisorbiert. Beim grafting-from werden auf der Oberfläche Moleküle immobilisiert, welche als Ausgangspunkt einer Polymerisation dienen. In beiden Fällen erhält man eine Polymermolekül-Monolage, sodass die Schichtdicke vom Gyrationradius der einzelnen Ketten senkrecht zur Oberfläche abhängt. Dieser wird vornehmlich durch die Pfropfdichte, die Kettenlänge und die Wechselwirkungen zwischen Ketten und Lösungsmittel beeinflusst. Pfropfpolymeren werden oft zur Stabilisierung der kolloidalen Dispersion in Lösungsmitteln verwendet, in denen die ursprünglichen Partikel keine stabile Dispersion bilden würden. Aber auch die chemischen Eigenschaften der gepfropften Polymere können die Anwendung anorganischer Partikel erweitern.

Das Layer-by-Layer-Verfahren stellt eine weitere Methode dar, um anorganische Materialien mit Polymeren zu verschalen. Hierbei werden Polyelektrolyte mit gegensätzlicher Ladung abwechselnd auf eine Partikeloberfläche aufgebracht. Somit führt jede Polymerlage zu einer Vergrößerung des Partikels und die induzierte Oberflächenladung sorgt zudem für die kolloidale Stabilität. Durch die Zusammen-

führung von Partikeln mit gegensätzlicher Oberflächenladung lassen sich so zum Beispiel auch Partikel unterschiedlicher Materialien zu komplexeren Partikelarchitekturen verknüpfen.^[111-114]

Weiterhin können anorganische Partikel als Saatpartikel in der Fällungspolymerisation dienen. Für ein funktionierendes System, in dem Agglomerationen und die Entstehung von Fehlpartikeln bzw. freiem Polymer vermieden werden sollen, sind zahlreiche Parameter zu berücksichtigen. Die Abstimmung der Polarität der Partikeloberfläche und des ausgefällten Polymers, sowie die Konzentration der einzelnen Komponenten und die Polymerisationsrate sind essentiell.^[115] Karg et al. haben die Verschalung von Goldnanopartikeln mit Poly-*N*-isopropylacrylamid (PNIPAM) mittels Fällungspolymerisation bereits optimiert.^[116] Die Methode kann prinzipiell auf andere Systeme übertragen werden, wobei für alternative Saatpartikel und Monomere die einzelnen Parameter meist neu untersucht werden müssen.

Deutlich variabler ist in diesem Zusammenhang die Überführung anorganischer Saat-Partikel in die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation. Am Beispiel von SiO₂-Partikeln wurde der erfolgreiche Transfer über die Oberflächenmodifizierung mit Methacryloxypropyltrimethylsilan (MEMO) ausführlich untersucht.^[41,117] So lassen sich aus der Kombination des Stöber-Prozesses und der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation monodisperse SiO₂/Polymer Kern-Schale-Partikel im submikroskopischen Bereich herstellen. Das Kern-Schale-Verhältnis ist nahezu frei wählbar und eine große Diversität an Polymeren steht zur Verfügung.

In umgekehrter Reihenfolge ist es möglich, monodisperse Polymer-Partikel mit SiO₂ als Schalenmaterial zu versehen. Van Blaaderen et al. haben hierzu eine Methode entwickelt, bei der sie das ungeladene amphiphile Polyvinylpyrrolidon auf der Polymer-Partikeloberfläche adsorbieren und die Dispersions anschließend in einen modifizierten Stöberprozess überführen.^[118] Alternativ kann MEMO mit seiner polymerisierbaren Methacrylat-Gruppe während der starved-feed Emulsionspolymerisation zu großen Anteilen in eine dünne Schale einpolymerisiert werden. Diese Partikel lassen sich ebenfalls in einen modifizierten Stöberprozess überführen, damit eine gleichmäßige SiO₂-Schale aufwächst.^[41]

3.4 Möglichkeiten und Limitierungen der sequentiellen semikontinuierlichen Saat-Emulsionspolymerisation

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde, schließt sich die semikontinuierliche Saat-Emulsionspolymerisation der konventionellen Batch-Emulsionspolymerisation mechanistisch an, erweitert jedoch erheblich die Möglichkeiten im Partikeldesign. So ist die Zusammenführung harter und weicher Polymere in nanoskaligen Partikel-Strukturen unter anderem sehr interessant in der Konzeptionierung von Schlagzähmodifikatoren.^[119] Ein prominentes Beispiel für industrielle Verwendung dieser Methode ist die großtechnische Herstellung von Polystyrol/Polybutadien-Latices.^[120-121]

Speziell für die Generierung von monodispersen Kern-Schale-Partikeln mit kontrollierbarem Durchmesser durch die sequentielle Zugabe unterschiedlicher Monomeremulsionen ist diese Methode

besonders geeignet.^[122] Da die erfolgreiche Synthese solcher Partikel grundlegend für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme ist, wird das Prinzip der semikontinuierlichen Saat-Emulsionspolymerisation in diesem Abschnitt näher erläutert.

Die Ausbildung von Strukturlatices begründet sich in der Entmischung chemisch unterschiedlicher Polymere und ist durch eine mindestens zweistufige oder die sequentielle semikontinuierliche Emulsionspolymerisation zugänglich. Grundsätzlich ist die Ausbildung von Phasenseparationen von der Mischungsenthalpie und dem Polymerisationsgrad der betreffenden Polymere abhängig. Außerdem spielt die Hydrophilie und die Reihenfolge der Zuführung der Komponenten eine Rolle. In Abhängigkeit der verwendeten Monomere ist neben dem zu erwartenden Aufwachsen einer Schale auch abweichende Morphologien möglich. Das Invertieren der Kern-Schale-Struktur, die Ausbildung von mehreren separierten Domänen eines Polymers innerhalb des Partikels oder das Aufwachsen neuer Partikel mit geringer Berührungsfläche sind ebenfalls möglich (siehe Abbildung 3-2).^[110]

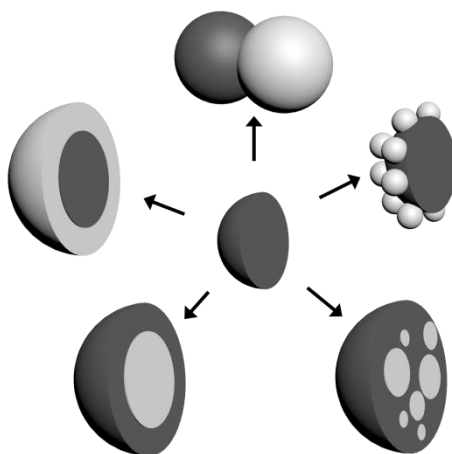


Abbildung 3-2: Überblick der über mehrstufige Emulsionspolymerisation zugänglichen Strukturlatices.

Für viele Anwendungen, wie auch für die in dieser Arbeit verwendeten kolloidalen Systeme, ist der Aufbau von Kern-Schale-Strukturen entsprechend der Reihenfolge der Monomerzugabe essenziell. Die Ausbildung einer davon abweichenden Morphologie würde sich störend auswirken. Um das Aufwachsen einer Schale gewährleisten zu können, muss die in der konventionellen Emulsionspolymerisation übliche Monomer-Quellung der Saat-Partikel bei der Zugabe des zweiten Monomers verhindert werden. Dies gelingt zum einen durch einen hohen Vernetzungsgrad der Saat- bzw. Kern-Partikel durch den Einbau bifunktioneller Monomere. Eine weitere Möglichkeit ist die Monomer-Zugabe im starved-feed Modus bei gleichzeitig relativ hoher Radikalkonzentration. Dadurch verläuft die Umsetzung des Monomers kinetisch-bedingt an der Partikeloberfläche. In beiden Fällen wird eine Penetration durch das zweite Polymer im wachsenden Partikel verhindert. Generell unterdrückt eine geringe Mobilität der Polymerketten das Erreichen der thermodynamisch bevorzugten Morphologie, was durch die Reak-

tionsführung unterhalb der Glasübergangstemperatur der betreffenden Polymere ebenfalls begünstigt wird.^[110,123-125]

Eine weitere Voraussetzung für das Aufwachsen einer gleichmäßigen Schale ist die geringe Grenzflächenspannung zwischen dem Saat-Partikel und dem Schale-Polymer. Ist diese zu groß, kann das zweite Polymer nicht auf der Oberfläche spreiten und es bilden sich eine ungleichmäßige Schale oder separate, neue Partikel. Bei der Verschalung von anorganischen Materialien, wie zum Beispiel SiO₂-Partikel, führt die Hydrophobierung der ursprünglich hydrophilen Oberfläche zum Aufwachsen des Schalepolymers.^[117,126] Für die Herstellung rein Polymer-basierter Kern-Schale-Partikel mittels sequentieller Saat-Emulsionspolymerisation kann dem Problem inkompatibler Oberflächen durch das Aufbringen einer phasenvermittelnden polymeren Zwischenschicht entgegengewirkt werden.^[127]

Für die Generierung monodisperser und chemisch identischer Partikel durch die starved-feed Emulsionspolymerisation ist die Vermeidung von Sekundärnukleationen essentiell. Die Prozesse während des Partikelwachstums in der Emulsionspolymerisation sind in Abbildung 3-3 mit den Mechanismen der erneuten Keimbildung dargestellt. Die Ursachen der Renukleierung können allerdings vielseitig sein.

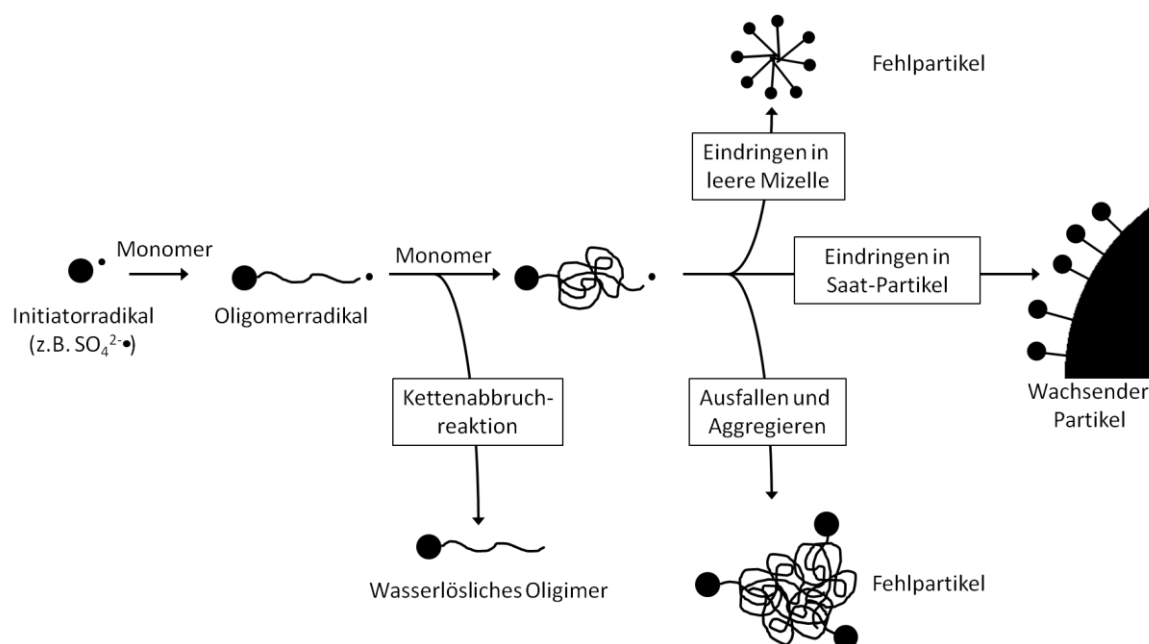


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung zum Mechanismus des Partikelwachstums einschließlich der nicht-zielführenden Reaktionspfade bezüglich der Herstellung monodisperser Partikel in der Emulsionspolymerisation.^[128]

Zusammengefasst muss ein initiiertes Radikal während der Propagation in der wässrigen Phase die Oberfläche eines wachsenden Partikels erreichen, bevor es (i) im gelösten Zustand eine Kettenabbruchreaktion eingehen kann, (ii) auf eine leere Mizelle trifft oder (iii) die Polymerkette ausfällt und unter Anlagerung von Tensiden stabile Aggregate bildet. Hierbei handelt es sich vorwiegend um statistische Ereignisse, welche über die Eigenschaften und die Konzentration der einzelnen Komponenten

kontrolliert werden können.^[129-130] Die Radikalkonzentration, gesteuert durch die Konzentration und die Zerfallsrate des Initiators, ist zunächst entscheidend dafür, wie viele reaktive Ketten potentiell in der wässrigen Phase vorliegen. Die Monomerkonzentration beeinflusst hingegen zusätzlich die Kettenwachstumsgeschwindigkeit und kann über die Dosierungsgeschwindigkeit kontrolliert werden. Unterschreitet die Radikalkonzentration bei konstantem Zulauf einen kritischen Wert, reagiert das Monomer nicht schnell genug ab und akkumuliert. Dadurch wird die Erzeugung von Fehlpartikeln begünstigt. Die Tensidkonzentration sollte deutlich unterhalb der CMC liegen, wobei das Nachliefern von Tensiden für die Stabilisierung der wachsenden Partikel notwendig ist. Die Partikelkonzentration sollte wiederum möglichst hoch sein, damit das Ereignis des Einlagerns von Oligo- oder Polymerradikalen gegenüber den konkurrierenden Mechanismen überwiegt. Auch hier ist die Stabilität der Dispersion limitierend.

Die Stabilität wird vorwiegend durch den Initiator und das Tensid gewährleistet. Als wasserlöslicher Initiator werden meistens Salze der Peroxodischwefelsäure verwendet. Das Radikal-Anion sorgt mit wachsender Kettenlänge für die Oberflächenaktivität und im deprotonierten Zustand gewährleistet es eine elektrostatische Abschirmung des Partikels. Weiterhin verhindern anionische Tenside wie Natriumdodecylsulfat ebenfalls durch elektrostatische Wechselwirkungen die Koagulation der Latexpartikel.^[131] Auch die Verwendung kationischer Initiatoren in Kombination mit kationischen Tensiden ist bekannt.^[132] In beiden Fällen ist die Kontrolle über den pH-Wert und die Salzkonzentration im System wichtig für eine effektive Stabilisierung.

Des Weiteren spielt bei der semikontinuierlich geführten Emulsionspolymerisation die Durchmischung eine große Rolle in Bezug auf lokale Konzentrationsänderungen an der Eintrittsstelle des Zulaufs. Dies ist vor allem beim Herunterskalieren des Reaktionsvolumens zu berücksichtigen, wenn das Verhältnis von Tropfengröße des Zulaufs zum Gesamtvolumen signifikant größer wird. Deshalb führt die Synthese in größeren Reaktoren oft zu besseren Ergebnissen hinsichtlich der Monodispersität.

Die Kontrolle und Anpassung der hier diskutierten Parameter ermöglicht die erfolgreiche Herstellung monodisperser, submikroskopischer, sphärischer Partikel mit hierarchischer Morphologie. Das System muss jedoch bei der Verwendung neuer Monomere oder Monomerzusammensetzungen angepasst werden, da eine veränderte Löslichkeit der wachsenden Ketten die gesamte Kinetik der Prozesse im Partikelwachstum beeinflusst.

4 Polymerbasierte Stimuli-responsive Nanostrukturen

Funktionale Polymere zeichnen sich im Gegensatz zu polymeren Werkstoffen nicht durch ihre mechanischen Eigenschaften und der Prozessierbarkeit aus. Bei diesen Polymeren handelt es sich vielmehr um Wirk- oder Effektstoffe, deren physikalische Eigenschaften auf der Anwesenheit funktioneller Gruppen basieren und welche unter anderem zum Dispergieren, Agglomerieren, Flocken, Verdicken, Binden, Filmbilden und Absorbieren genutzt werden.^[133] An Oberflächen gebunden (chemisch oder physikalisch) können funktionale Polymere außerdem die Eigenschaften wie die Benetzbarkeit, Adhäsion oder chemische Beständigkeit von Werkstoffen unter Erhalt der mechanischen Eigenschaften des Bulk-Materials grundlegend beeinflussen.

In diesem Kapitel wird der Begriff der funktionalen Polymere um die Klasse der Stimuli-responsiven und präkeramischen Polymere erweitert. Die Eigenschaften Stimuli-responsiver Polymere können durch den Einfluss äußerer Reize geschaltet werden. Präkeramische Polymere werden wegen ihrer Prozessierbarkeit für die Formgebung keramischer Materialien genutzt. Wenn es gelingt, solche Polymere zudem für die Ausbildung von Nanostrukturen und Überstrukturen zu nutzen (vgl. Abbildung 4-1), eröffnen sich vielseitige und umfangreiche Anwendungsfelder, unter anderem in Bereichen wie der gezielten Wirkstofffreisetzung, der Diagnostik, in intelligenten optischen Systemen, in Biosensoren, Beschichtungen, Textilien und der Membrantechnik.^[134]

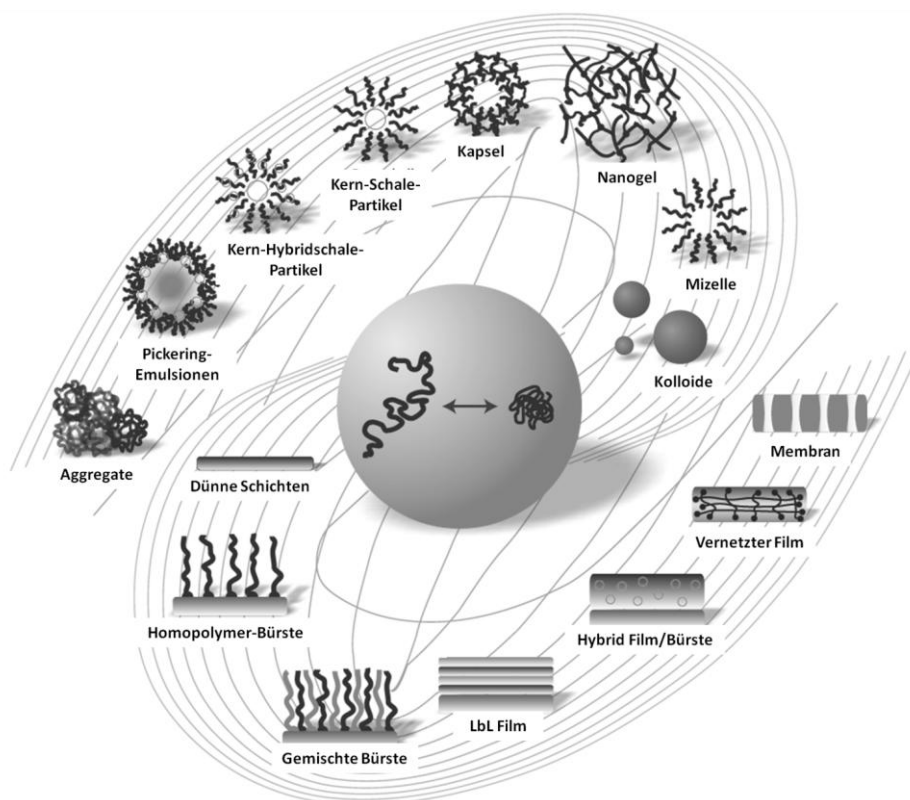


Abbildung 4-1: Übersichtsgrafik zur Verwendung Stimuli-responsiver Polymere in übergeordneten Nanostrukturen. Diese Abbildung wurde übernommen von Stuart et al.^[134] mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“.

Beeinflussbare Nanostrukturen können in diesem Zusammenhang Kolloide, dünne Schichten oder Porensysteme sein, deren makroskopische Eigenschaften sich durch die gezielte mikrostrukturelle Überführung Stimuli-responsiver Polymere ändern. Dies gilt auch für Überstrukturen wie zum Beispiel 1D, 2D oder 3D photonische Kristalle.^[135]

Im Folgenden werden zunächst Voraussetzungen und Beispiele für Stimuli-responsive und präkeramische Polymere diskutiert und diese dann auf Kolloide und kolloidale Kristalle übertragen. In Bezug auf die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Arbeiten werden speziell literaturbekannte Systeme für die Verwendung von Redox-Mechanismen und Magnetfeldern als Stimulus hervorgehoben.

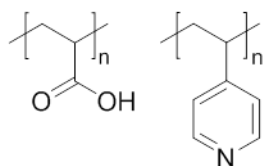
4.1 Stimuli-responsive Polymere

Polymere, deren mikroskopische und makroskopische Eigenschaften durch äußere Reize reversibel oder irreversibel geschaltet werden können, werden als Stimuli-responsiv charakterisiert. Als Stimulus können die Änderung der Temperatur, des pH-Werts, der Ionenstärke oder des Lösungsmittels auf ein System wirken sowie die Aussetzung von Licht, mechanischer Belastung, chemischen Reagenzien, biologisch relevanten Molekülen und elektrischen oder magnetischen Feldern.^[136]

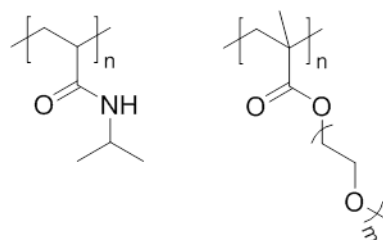
Der äußere Reiz wird durch Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen entlang des Polymergerüsts übertragen. In den meisten Fällen ruft dies eine Änderung der Kettenkonformation und somit auch des (hydrodynamischen) Volumens hervor. Im gelösten Zustand nehmen Polymerketten die Form eines statistischen Knäuels an, wobei der Gyrationradius von den Freiheitsgraden der Drehbarkeit jeder einzelnen Bindung entlang des Makromoleküls abhängt. Durch die Beeinflussung dieser Freiheitsgrade kann das Aufweiten und Strecken sowie das Kollabieren eines Polymerknäuels bewirkt werden (vgl. Abbildung 4-1 zentral). Dies erfolgt abhängig vom verwendeten System über das Injizieren oder Neutralisieren von Ladungen, Polaritätsänderungen oder Isomerisierungen. Die Löslichkeit bzw. Quellbarkeit von linearen, vernetzten oder gepfropften Polymeren kann dadurch geschaltet werden.

Grundsätzlich lassen sich schaltbare Polymere nach der Art des Stimulus unterteilen, auf den sie reagieren. Vor allem durch die Kombination der funktionellen Gruppen in Copolymeren können sogenannte multi-Stimuli-responsive Polymere dargestellt werden. Einige ausgewählte Beispiele sind in Abbildung 4-2 mit entsprechender Kategorisierung aufgeführt.

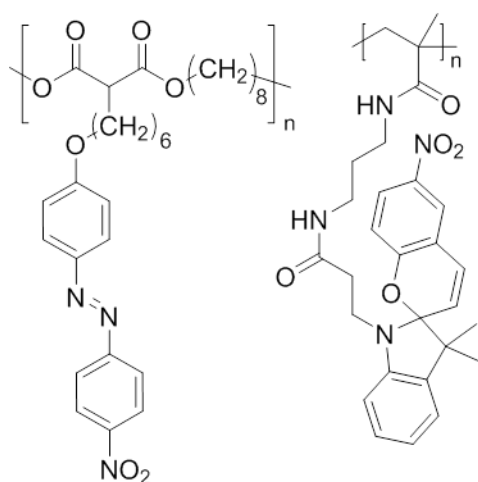
pH-Wert/Ionenstärke



Temperatur



Licht



Redox

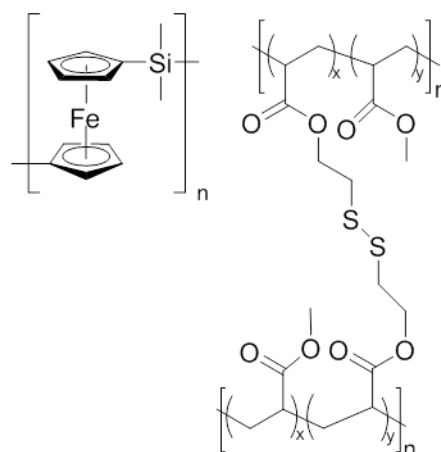


Abbildung 4-2: Beispiele für Stimuli-responsive Polymere unterteilt nach Art des Stimulus.

Durch die Änderung des pH-Werts und der Ionenstärke lassen sich vor allem Polysäuren und Polybasen, sogenannte Polyelektrolyte, in ihrem Quellverhalten beeinflussen. Zu unterscheiden ist hierbei zwischen starken (meist die entsprechenden Salze) und schwachen Polyelektrolyten. Der Dissoziationsgrad von starken Elektrolyten ist vom pH-Wert unabhängig und somit nur durch die Ionenstärke beeinflussbar. Schwache Polyelektrolyte verfügen in Abhängigkeit des pH-Werts über geladene Gruppen und deren Kettenkonformation kann sowohl durch den pH-Wert als auch die Salzkonzentration geschaltet werden. Beim sogenannten Polyelektrolyt-Effekt sind im Wesentlichen zwei Faktoren für das Aufweiten und Strecken des Polymerknäuels verantwortlich. Erstens stoßen sich gleichnamige Ladungen entlang des Polymerrückgrats ab, sodass ein hoher Dissoziationsgrad und eine geringe Ladungsabschirmung das Knäuel aufweiten. Zweitens entsteht ein osmotischer Druck durch das Ionenkonzentrationsgefälle in der Lösung und in dem Polymerknäuel. Die Verdünnung durch eintretendes Lösungsmittel erhöht ebenfalls das vom Polymer eingenommene Volumen.

Durch Temperaturänderungen lässt sich die Löslichkeit der thermo-responsiven Polymere beeinflussen. Für eine effektive Schaltbarkeit wird bei diesen Polymeren der Phasenübergang bei der oberen und unteren kritischen Lösungstemperatur (englisch: *upper critical solution temperature*, UCST und *lower critical solution temperature*, LCST) genutzt. Bei der Temperatur handelt es sich um einen sehr

verbreiteten Stimulus, weil sie zum einen einfach kontrolliert werden kann und zum anderen die Phasenübergänge bei thermo-responsiven Polymeren vollständig reversibel sind. Besonders gut untersucht sind hierbei Polymere, die eine LCST in Wasser aufweisen, wie zum Beispiel Poly-*N*-isopropylacrylamid (PNIPAM) oder Polyethylenglykol (PEG), u.a. wegen ihrer physiologischen Relevanz. Die Wasserlöslichkeit dieser ungeladenen Polymere unterhalb der LCST wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und den hydrophilen Amid- oder Ether-Gruppen gewährleistet. Diese sind zunächst stärker als die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte des hydrophoben Polymerrückgrats.^[137] Die Wasserstoffbrückenbindungen werden beim Erhöhen der Temperatur gestört, sodass die hydrophoben Wechselwirkungen überwiegen. Bei Erreichen der polymerspezifischen LCST kommt es zum Übergang in ein Zweiphasen-System.^[137] Zahlreiche Acrylamid-Derivate und (Poly/Oligo)Ethylenglykol-haltige Monomere ermöglichen die Wahl der Phasenübergangstemperatur in einem breiten Bereich. Die LCST kann außerdem durch die Verwendung von Comonomeren verschoben werden, wobei sich der Phasenübergang dadurch oft über einen Temperaturbereich erstreckt.

Ein weiterer schneller und sehr gut kontrollierbarer Stimulus ist die Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen. Azobenzole und Spiropyrane^[138-139] sind beispielsweise in der Lage, lichtinduziert zu isomerisieren. So kann das *trans*-Isomer von Azobenzol-Derivaten durch UV-Bestrahlung bei 365 nm in das energetisch ungünstigere *cis*-Isomer unter Veränderung der Molekülgeometrie und des Dipolmoments überführt werden.^[140] Mit längerwelligem Licht oder thermisch kann diese Isomerisierung rückgängig gemacht werden.

Für die meisten Anwendungen konventioneller Stimuli-responsiver Polymere ist die Anwesenheit eines flüssigen Mediums notwendig, um die Änderung der Kettenkonformation durch Quellung oder Kollabieren abgreifen zu können. Es gibt allerdings auch wenige Beispiele für Reaktionen auf einen äußeren Reiz ohne die Anwesenheit eines Quell- oder Lösungsmittels. So können Spiropyran-basierte Polymere auch in trockenen Filmen von der farblosen Spiropyran-Form in die Merocyanin-Form mit erweitertem π -System geschaltet werden.^[141] Weiterhin gelang es Yu et al. einen vernetzten Film bestehend aus Azobenzol-haltigem Polymer durch die bloße Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht reversibel zu biegen. Die Ausrichtung der Biegung kann hierbei von der Polarisationsrichtung des Lichts bestimmt werden. Der Effekt beruht auf der minimalen Volumenkontraktion, induziert durch die *cis-trans*-Isomerisierung der einzelnen Azobenzol-Einheiten im Kollektiv über den gesamten Film.^[142]

Kean et al. gelang durch das Einbauen von Cyclobutan-Einheiten entlang der Polymerhauptkette eine Veränderung der molekularen Struktur des Polymers durch mechanischen Stress. Das Ziehen an der Kette öffnet den C4-Ring, sodass erstens eine Kettenverlängerung um 7 Å pro Einheit zu verzeichnen ist und zweitens die entstandene Spezies über reaktive Doppelbindungen verfügt.^[143]

Eine weitere Klasse der schaltbaren Polymere stellen die redox-responsiven Polymere dar. Diese beinhalten funktionelle Gruppen wie Disulfide^[144-145], Nitroxide^[146] oder Metallocene, die durch Oxidati-

on und Reduktion in Anwesenheit entsprechender Reagenzien oder mit elektrischem Strom in ihren Eigenschaften geschaltet werden können. Verbreitete Vertreter der Metallocene sind vor allem Ferrocen-haltige Polymere. Ferrocen ist gut verfügbar und kann mit relativ geringem synthetischen Aufwand zu polymerisierbaren Verbindungen modifiziert werden. Dadurch kann es über verschiedene Polymerisationsverfahren in Makromoleküle eingebaut werden.^[147] Es gibt zahlreiche Beschreibungen zur Synthese von Polymeren mit der Ferrocen-Funktion in der Hauptkette oder lateral gebunden. Ausgewählte Monomere sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

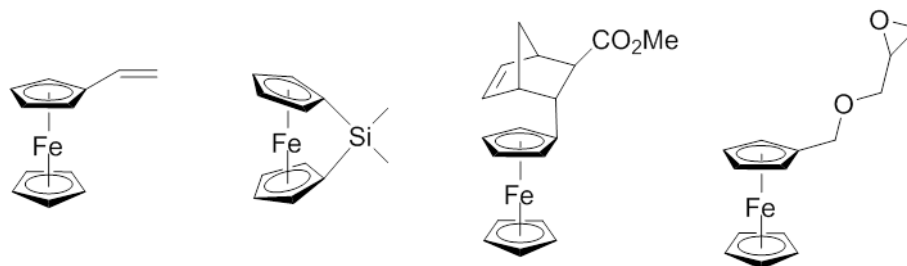


Abbildung 4-3: Strukturen ausgewählter Beispiele Ferrocen-haltiger Monomere, von links: Vinylferrocen,^[148] Dimethylsilanferrocenophan,^[149] Ferrocen-haltiges Norbornenderivat^[150] und Ferrocenylglycidylether.^[151]

Für die Verwendung als redox-responsives Polymer sprechen die hohe Stabilität des Eisenkomplexes und die Reversibilität des Schaltvorgangs durch Redoxreaktionen. Die oxidative Überführung von Ferrocen- in Ferrocenium-Gruppen, lateral an einem Polymerrückgrat gebunden, ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

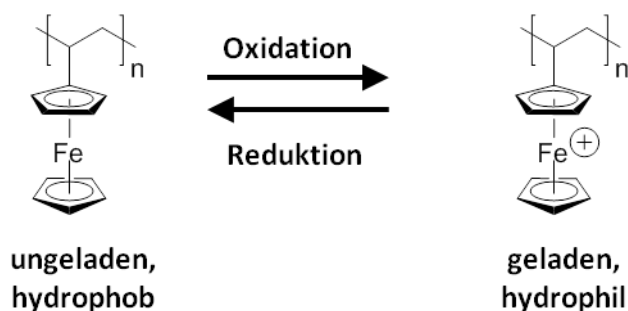


Abbildung 4-4: Reversible Redox-Reaktion von Ferrocen zum Ferrocenium, lateral an einem Polymerrückgrat gebunden.

Die reversible Überführung des neutralen, unpolaren Ferrocens zum positiv geladenen, polaren Ferrocenium ermöglicht eine effektive Schaltung der Kettenkonformation von Ferrocen-haltigen Polymeren in wässrigen und organischen Medien. So kann durch das Pfropfen solcher Polymere zum Beispiel die Zugänglichkeit und Polarität von Poren oder Oberflächen reversibel geschaltet werden.^[152-154] Weiterhin passt das Ferrocen in die molekularen Kavitäten bestimmter Cyclodextrine. Die reversible Schaltung zwischen Ferrocen- und Ferrocenium-Spezies ermöglicht so die Knüpfung und Spaltung einer Quasi-Bindung zwischen der Ferrocen-Seitengruppen des Polymers und Cyclodextrinen nach dem sogenannten Host-Guest-Prinzip.^[155-157]

Magnetismus als Stimulus ist nicht direkt vergleichbar mit den oben genannten Stimuli-responsiven Systemen, weil nicht das Polymer selbst magnetisch angesprochen wird. Durch Anlegen eines Magnetfelds kann lediglich eine räumliche Anordnung der betroffenen Komponenten aufgrund von Wechselwirkungen mit magnetisch ansprechbaren Materialien erzwungen werden. Es gibt jedoch auch die Möglichkeit, über den induktiven Effekt die Umgebungstemperatur eines thermo-responsiven Polymers in der Anwesenheit magnetischer Nanopartikel zu beeinflussen. So ist es beispielsweise gelungen, einen Shape-Memory-Effekt in einem thermoplastischen Bauteil durch Anlegen eines alternierenden magnetischen Feldes zu induzieren.^[158] Weiterhin wird dieser Effekt genutzt, um die Freisetzung von Wirkstoffen in Hydrogelen aus thermo-responsiven Polymeren durch die Anwesenheit von magnetischen Nanopartikeln zu kontrollieren.^[159]

Magnetisch ansprechbare Strukturen können indirekt auch über polymerchemische Methoden generiert werden, wenn ein polymerer Vorläufer zunächst für die Strukturbildung verwendet und anschließend in entsprechendes magnetisches Material überführt wird. Beispiele hierfür und weitere polymere Vorläufer werden im Folgenden unter der Klasse der präkeramischen Polymere aufgeführt.

4.2 Präkeramische Polymere

Allgemein wird unter Keramiken eine Vielzahl anorganischer, nicht-metallischer Materialien gefasst. Abhängig von ihrer Anwendung werden Keramiken in verschiedenen chemischen Zusammensetzungen, in dünnen Schichten oder als Bulk-Material und mit definierten Mikrostrukturen verwendet. Für die Ausbildung von keramischen Materialien oder für die keramische Beschichtung von Werkstoffen gibt es verschiedene Verfahren, wie Sol-Gel-Prozesse, (elektro)chemische Abscheidung und physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung. Diese gehen jedoch mit verschiedenen Limitierungen, unter anderem in der Mikrostrukturierung und der Anwendung für komplexe Geometrien, einher.^[160] Präkeramische Polymere lassen sich über übliche Polymerverarbeitungsverfahren prozessieren und können nach Ausbildung der gewünschten Form und Struktur thermisch in entsprechende Keramiken überführt werden (vgl. Abbildung 4-5).^[160-163]

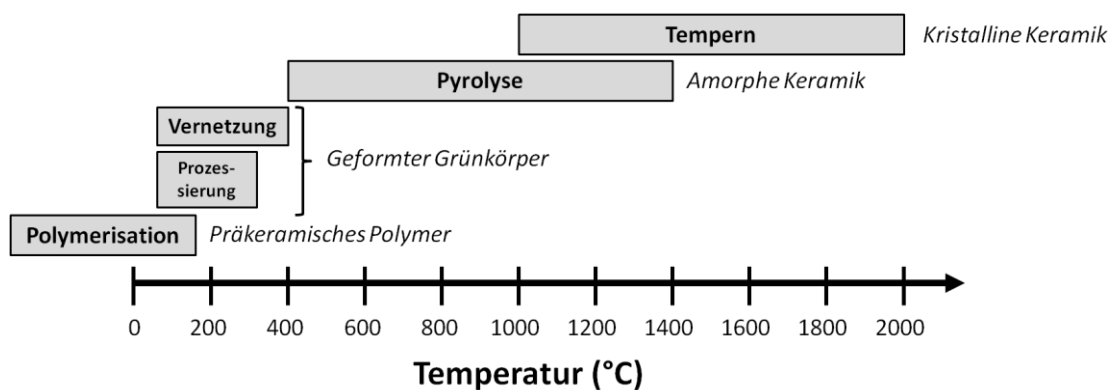


Abbildung 4-5: Temperaturabhängige mikrostrukturelle Evolution präkeramischer Polymere. Diese Abbildung wurde reproduziert von Mera et al.^[163]

Üblicherweise werden hierbei Polymerschmelzen- oder lösungen nach der Erstarrung thermisch vernetzt und anschließend unter definierter Atmosphäre pyrolysiert. Über die Zusammensetzung des Polymers und dem umgebenden Medium sowie dem ausgewählten Temperaturprofil der thermischen Behandlung werden die chemische Zusammensetzung und Morphologie der entstandenen Keramik eingestellt.

Die mit Abstand wichtigste Polymerklasse für keramische Anwendungen stellen Silizium-basierte Polymere dar. Über das Molekül-Design des Monomeren lassen sich die benötigten Elemente in das Polymer einbringen, deren stöchiometrische Zusammensetzung durch den Pyrolysevorgang zur gewünschten Keramik führt. Hierbei wird unterschieden, ob dem Material über die Transformierungsatmosphäre weitere Elemente zugeführt werden müssen oder die Keramik ausschließlich durch die Umwandlung der enthaltenen Komponenten entsteht. Im letzten Fall wird von sogenannten „single-source“ Präkursoren gesprochen.^[163] Eine Übersicht der wichtigsten Silizium-haltigen Polymere für die Umwandlung in keramische Materialien ist in Abbildung 4-6 dargestellt.

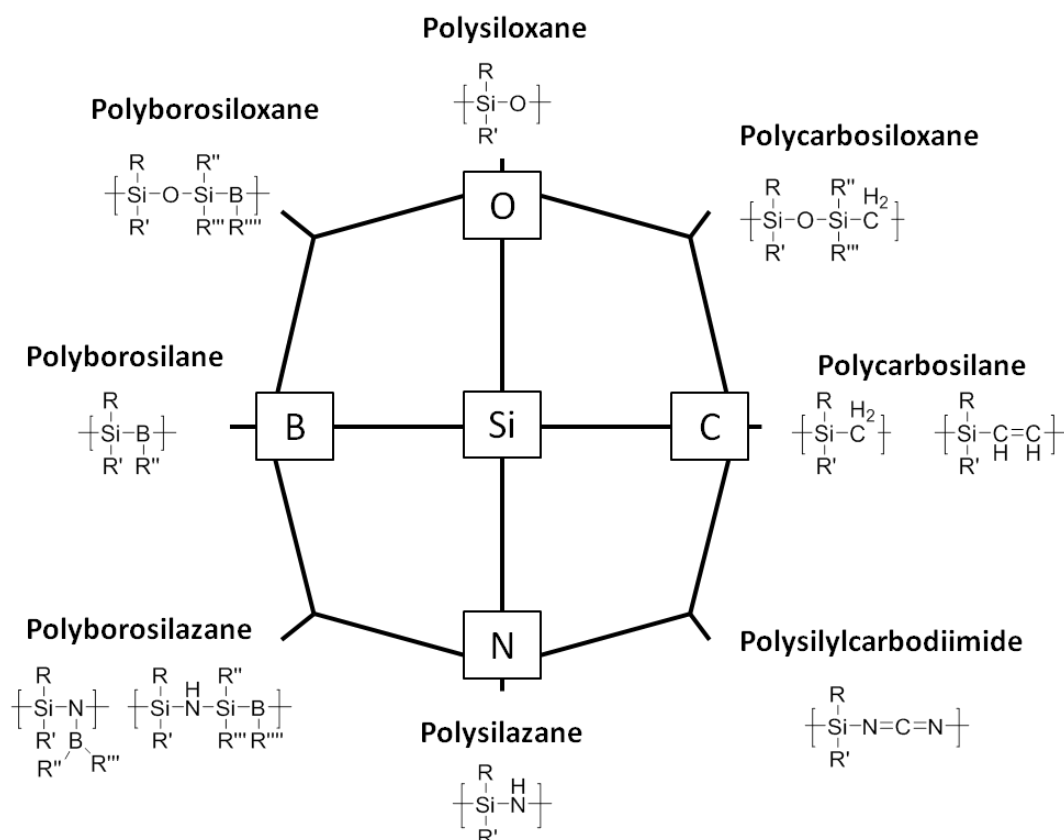


Abbildung 4-6: Übersicht der wichtigsten Silizium-basierten präkeramischen Polymere. Diese Abbildung wurde reproduziert von Colombo et al.^[162]

Das sogenannte „Soft-Templating“ ermöglicht die Generierung poröser Materialien, deren chemische und physikalische Eigenschaften stark von den dichten Keramiken abweichen. Macht man sich hierbei die Mikrophasenseparation einheitlicher Blockcopolymere oder präkeramische kolloidale Kris-

talle zu nutzen, kann der Volumenschwund kanalisiert werden und man erhält definierte Porengrößen.^[163-166]

Die Verwendung von Übergangsmetall-haltigen Polymeren beim Soft-Templating ermöglicht zudem die katalytischen, optischen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der erhaltenen Keramiken zu beeinflussen. Die chemische Modifizierung der verwendeten Polymerbausteine gelingt hierbei sowohl über eine kovalente Anbindung des Metalls in das Polymerrückgrat als auch über eine Koordination von Liganden.^[163,167] Eine in diesem Kontext weitere wichtige Klasse der präkeramischen Polymere stellen die Ferrocen-haltigen Polymere dar. Ein prominentes Beispiel hierfür ist das Polyferrocenylsilan, das durch seine hohe keramische Ausbeute mit bis zu über 90% sehr gut zur Formgebung von Keramiken geeignet ist.^[168-169] Durch die Entdeckung der ringöffnenden anionischen Polymerisation von Silaferrocenophanen wurden deren Homo- und Blockcopolymere unter anderem als Matrix-Material für kolloidale Kristalle, zur Partikelverschalung und zur Ausbildung geordneter Strukturen durch Mikrophasenseparation genutzt.^[165,170-172] Das aus der Pyrolyse dieser Struktur hervorgehende Replikat enthält magnetisch ansprechbare Eisenspezies. Ferrocen gilt allgemein als attraktive Eisenquelle in präkeramischen Polymeren, da es sehr flexibel chemisch modifizierbar ist und sich somit einfach in polymerisierbare Moleküle überführen lässt. Die Ausbeute an magnetischer Eisenspezies, vornehmlich Eisenoxide, ist auch hier stark von der Polymerzusammensetzung und den Bedingungen der thermischen Umsetzung hinsichtlich des Temperaturprofils und des Mediums abhängig. Während das antiferromagnetische Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) die thermodynamisch stabilste Eisenoxid-Spezies darstellt, lässt sich das Eisen des Ferrocens durch die richtigen stöchiometrischen Verhältnisse, einer nachträglichen Reduktion und einem angepassten Temperaturprofil in das ferrimagnetische Magnetit (Fe_3O_4) und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bzw. in deren superparamagnetische Nanopartikel überführen.^[173-180]

Neben der Verwendung von eisenhaltigen Präkursoren wurde auch die Einführung von Cobalt-Komplexen in polymerisierbare Moleküle bereits beschrieben, wobei die Pyrolyse der erhaltenen Polymere ebenfalls zu magnetisch ansprechbaren Materialien führt.^[167,181]

4.3 Schaltbare kolloidale Systeme

Als Kolloide werden allgemein submikroskopische, im Dispersionsmedium fein verteilte Teilchen bezeichnet.^[182] Schaltbare Kolloide sind typischerweise Mizellen, (Kern-Schale)-Partikel oder Kapseln mit mindestens einer Komponente, die sich durch äußere Reize in ihren Eigenschaften beeinflussen lässt. Die Reaktion der verwendeten Stimuli-responsiven Polymere wirkt sich meist auf Selbstorganisations-Prozesse im Fall von Mizellen sowie Quellbarkeit, Aggregation, Adsorption oder Oberflächenaktivität betreffender Kolloide aus. Sie finden Anwendung in der Stabilisierung, Destabilisierung und Inversion kolloidaler Dispersionen, in der Katalyse, der Sensorik und als Kapseln für gezielte Wirkstofffreisetzung.^[134]

Mizellen sind Produkte der Selbstorganisation von amphiphilen Molekülen, wie Tensiden oder Blockcopolymeren, wobei der hydrophile Teil des Moleküls in polaren Medien nach außen zeigt und der hydrophobe Teil in das Innere der Mizelle gerichtet ist. Lässt sich nun eine Komponente in ihrer Polarität schalten, kann eine spontane Bildung, Auflösung oder Umkehrung der Mizelle induziert werden. Stimuli-responsive, amphiphile Blockcopolymere können über verschiedene Methoden, wie der sequentiellen anionischen und kontrolliert radikalischen Polymerisation dargestellt werden, sodass ein breites Spektrum Stimuli-responsiver Mizellen zugänglich ist. Die schaltbare Bildung und Auflösung von Mizellen ist besonders im Bereich der gezielten Wirkstofffreisetzung von Interesse und kann mit Hilfe der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Mechanismen umgesetzt werden. Der Wirkstoff wird während der Mizellenbildung in deren Inneren eingelagert. Unter Verwendung entsprechender Stimuli-responsiver Polymersegmente kann der Wirkstoff dann beispielsweise durch Änderungen des pH-Werts, des Lösungsmittels, der Temperatur und der Aussetzung (bio)chemischer Reagenzien oder Licht unter Auflösung der Mizellen wieder freigesetzt werden.^[136,144,183-184]

Ebenso eignen sich vergleichsweise stabile Stimuli-responsive Partikel oder Kapseln zum Einlagern und gezielten Freisetzen von Wirkstoffen. Der wesentliche Unterschied zu den mizellaren Systemen besteht in der Beständigkeit der partikulären Gebilde. Die Wirkstofffreigabe bei submikroskopischen Partikeln oder Kapseln erfolgt durch die schaltbare Permeabilität des Polymernetzwerks. Dies erfolgt in erster Linie durch Quellung des gesamten Netzwerks oder der Ausbildung durchlässiger Kanäle. Der Wirkstoff kann *in situ* während der Kapselsynthese eingelagert werden, wie bei der Miniemulsionspolymerisation. Oder er wird nachträglich eingebracht, indem der Freisetzungsmechanismus zunächst für die Beladung verwendet wird. Gleich wie bei den mizellaren Systemen ermöglichen die vielfältigen Synthese-Verfahren für die Herstellung von Nanopartikeln und -kapseln sowie das umfangreiche Portfolio Stimuli-responsiver Polymere das Maßschneidern kolloidaler Systeme für konkrete Anwendungen.^[185-189]

4.3.1 Redox-responsive Kolloide

Die Schaltung kolloidaler Systeme über Redoxreaktionen ist ein für viele Anwendungen sehr interessanter Mechanismus. Redoxreaktionen gehen in der Regel sehr schnell von statten und sie können außerdem potentiell durch Anlegen eines elektrischen Feldes zeitlich und örtlich sehr gut kontrolliert werden. In manchen Fällen, wie beim Korrosionsschutz, können elektrochemische Reaktionen sogar die Bedingung für eine gewünschte Schaltung sein. Für die Darstellung redox-responsiver kolloidaler Systeme mittels Selbstanordnung von Blockcopolymeren, Miniemulsionspolymerisation oder Pfpolymerisation gibt es einige Beispiele in der Literatur. So ist es beispielsweise gelungen wirkstoffhaltige Blockcopolymer-Mizellen nachträglich über die chemische Anbindung bifunktioneller Disulfide sowohl im Kern^[190] als auch in der Schale^[191] zu vernetzen. Die reduktive Spaltung der Disulfidbrücken,

unter anderem in der Anwesenheit von Thiolen, löst die Vernetzungspunkte. Dadurch geht die Stabilität der Mizelle verloren und die Freisetzung des Wirkstoffs kann erfolgen.

Neben der Knüpfung und Spaltung von Bindungen ist die Manipulation der Polarität redox-responsiver Polymere ein verbreiteter Mechanismus zur Schaltung kolloidalen Systeme (vergleiche Abbildung 4-4 in Abschnitt 4.1). Bei Mizellen-bildenden Blockcopolymeren kann dies dazu führen, dass die Selektivität des Lösungsmittels für ein Segment hergestellt oder aufgehoben wird. So ist es beispielsweise gelungen durch die Kombination aus anionischer und RAFT (Reversible Additions-Fragmentierung Kettenübertragung) Polymerisation definierte Blockcopolymere aus Polyvinylferrocen und Poly-*N,N*-diethylacrylamid herzustellen. Mit diesem Polymer kann die Bildung von Mizellen und inversen Mizellen sowie deren Auflösung durch die Kombination aus Redox- und Temperatur-Stimulus getrennt voneinander geschaltet werden.^[192]

In vergleichsweise stabilen Partikeln kann die redox-induzierte Änderung der Polarität zum Quellen oder Kollabieren entsprechender Polymersegmente führen. In diesem Fall lassen sich der Durchmesser der Partikel und die Permeabilität des Polymers schalten. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4-7 beispielhaft für Kolloide aus Ferrocen-haltigem (Blockco)Polymer schematisch dargestellt.

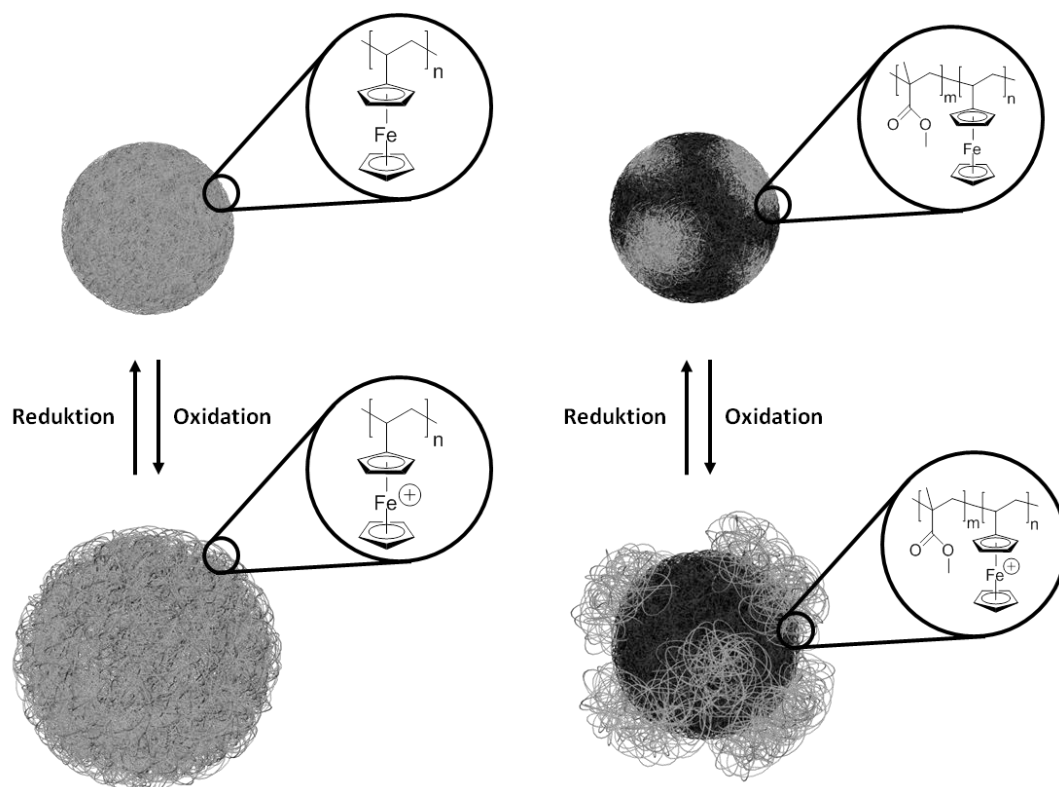


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung redox-induzierter Schaltung von Durchmesser und Permeabilität kolloidalen Partikel aus Ferrocen-haltigen Polymeren (links) und Blockcopolymeren (rechts). Ferrocen-haltige Polymersegmente quellen im polaren Lösungsmittel durch die oxidativ eingeführte Ladung und nehmen somit ein größeres hydrodynamisches Volumen ein.

Um dieses Verhalten zu nutzen, wurden zum Beispiel Polyvinylferrocen-*b*-Polymethylmethacrylat Blockcopolymere für die Herstellung von redox-responsiven Nanokapseln durch einen Miniemulsions-

prozess verwendet. Die Lösung des Blockcopolymers mit einem fluoreszierenden Testmolekül wird hierfür durch Ultraschallbehandlung in tensidhaltigem Wasser emulgiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels entstehen Copolymer-Kapseln mit dem Testmolekül im Innern. Die Copolymer-Schale bildet Mikrophasen aus, wobei nach der Oxidation die Ferrocen-haltige Phase quillt und durchlässige Pfade zur Freisetzung des Testmoleküls ausbildet.^[193] Analog zu dieser Syntheseroute konnten kürzlich auch redox-responsive Nanokapseln mit Polyferrocenylsilan als Schalepolymer dargestellt werden.^[194] Ebenfalls durch Miniemulsion wurden weiterhin Kapseln aus intrinsisch leitfähigen konjugierten Polymeren, wie Polyanilin, hergestellt und mit funktionalisierten Polydimethylsiloxanen gefüllt. Die Redox-Responsivität der Kapseln wurde anhand der Freisetzung der eingekapselten Substanz in der Gegenwart von Redox-Reagenzien und durch Cyclovoltammetrie-Experimente nachgewiesen.^[195]

Das nachträgliche Einbringen einer durch Redoxreaktionen ansprechbaren Komponente wurde außerdem durch die Postfunktionalisierung „gewöhnlicher“ Kolloide aus SiO₂ und Polystyrol durch Pfropfpolymerisationen erreicht. Die oberflächeninitiierte ATRP (*atom transfer radical polymerization*) führt zu hohen Pfropfdichten eines Ferrocen-haltigen Polymethacrylats auf Polystyrol-Partikeln. Der hydrodynamische Durchmesser dieser Partikel lässt sich signifikant durch applizierte Redox-Chemie schalten.^[196] Das Pfropfen von TEOS-endfunktionalisiertem Polyvinylferrocen auf SiO₂-Partikel ermöglichte das Schalten der Zugänglichkeit eines zuvor auf der Partikeloberfläche immobilisierten Grubbs Katalysators der zweiten Generation. In diesem Fall konnte die katalysierte Polymerisation von Norbornen durch die Verwendung redox-responsiver Kolloide gestartet und abgebrochen werden.^[152]

4.3.2 Magnetisch responsive Kolloide

Die Verwendung magnetisch ansprechbarer Kolloide steht meist im Zusammenhang mit magnetischen Flüssigkeiten, Magnetoseparation oder magnetothermischen Therapien.^[84] Bei magnetischen Flüssigkeiten wird lediglich der physikalische Effekt des Superparamagnetismus von in Dispersion stabilisierten Nanokristallen genutzt. Für ihre Anwendung in der Magnetoseparation und zu magnetothermischen Therapien müssen Kolloide hingegen zunächst chemisch modifiziert werden.

Die Magnetoseparation wird genutzt, um zum Beispiel (Bio)Katalysatoren, toxische Stoffe, Pharmazeutika oder Zellen wirksam abzutrennen oder lokal zu akkumulieren.^[84] Kolloidale Systeme bieten sich für Adsorptions- und Katalyse-Anwendungen aufgrund des hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses an. Der geringe Durchmesser erschwert allerdings eine nachträgliche mechanische Abtrennung. Kommen jedoch magnetisch ansprechbare Partikel mit entsprechenden chemischen Funktionalitäten zum Einsatz, lassen sich diese mittels Magnetfeld separieren und es werden Vorteile aus homogenen und heterogenen Systemen vereint.^[197] Einerseits ist diese Technik interessant für die Produktaufreinigung. Andererseits sind katalytisch aktive Substanzen oftmals sehr wertvoll, sodass deren Rückgewinnung kosten- und ressourcensparend ist. Die lokale Akkumulation aktiver Substanzen

durch den gezielten Einsatz eines externen Magnetfeldes spielt vor allem in physiologischer Umgebung eine große Rolle. Umgekehrt kann die Akkumulation durch (bio)chemische Wechselwirkungen erfolgen, um die magnetischen Partikel durch Anlegen eines Hochfrequenz-Wechselfeldes zur lokalen Wärmefreisetzung, beispielsweise einer therapeutischen Hyperthermie, zu nutzen.^[198-199]

Da die Möglichkeiten der direkten Oberflächenfunktionalisierung von magnetischen Nanopartikeln (meistens Eisenoxide) limitiert sind, werden diese meist einzeln oder in Clustern *in situ* oder nachträglich mit kleinen organischen Molekülen, Polymeren oder SiO₂ verschalt. Somit kann erstens die Stabilität der Dispersion im gewünschten Medium gewährleistet und zweitens auf eine vielfältige Oberflächenchemie zur Immobilisierung aktiver Spezies zurückgegriffen werden. Die SiO₂-Verschalung kann mittels umgekehrter Mikroemulsion oder über Sol-Gel-Varianten erfolgen.^[85,200] Dadurch steht die Oberfläche für leicht kontrollierbare Silan-Chemie zur Verfügung, wodurch zum Beispiel Ankerpunkte für verschiedene Biomoleküle geschaffen werden können.^[201] Li et al. nutzten dieses Konzept, um ein hypervernetztes Polyglycerin auf magnetische Partikel zu pfpfen. Dies ermöglichte ihnen, einen Wirkstoff gegen Krebszellen zu immobilisieren, welcher schließlich mit Hilfe des magnetischen Trägers zielgerichtet lokal akkumulieren kann.^[202]

Magnetisch ansprechbare Polymerpartikel lassen sich außerdem durch das Einbringen der magnetischen Nanopartikel in die Miniemulsionspolymerisation^[203-205] oder Fällungspolymerisation^[206] erzeugen. Durch die Verwendung funktioneller Monomere, wie Acrylsäure oder Glycidylmethacrylat, wird auch hier die Immobilisierung aktiver Substanzen durch einfache chemische Anbindung ermöglicht.^[206-207]

Die Affinität von Carboxylat- und Phosphonat-Gruppen zu Eisenoxid-Oberflächen eröffnet außerdem die Ausbildung von Monolagen kleiner und polymerer Moleküle, welche ebenfalls zur Anbindung von Substanzen genutzt werden können. Benbenishty-Shamir et al. gelang es, exemplarisch mittels Phosphonat-haltigen Molekülen einen Immunglobulin G Antikörper an magnetische Nanopartikel zu binden.^[208]

Die Kombination aus magnetischen Nanopartikeln mit thermo-responsiven Polymeren erweitert die Anwendbarkeit magneto-responsiver Kolloide. Die Dispergierung der Nanopartikel in einem polymeren Hydrogel kann allgemein durch Anlegen eines alternierenden magnetischen Feldes genutzt werden, um eine Temperatur-abhängige Reaktion, wie die Freisetzung eines Wirkstoffes, hervorzurufen.^[209-210] Das Aufbringen einer thermo-responsiven Schale auf magnetische Partikel ermöglicht außerdem die Schaltung von Mikrogelen in Dispersion. So führt die Temperaturerhöhung durch das Anlegen eines magnetischen Wechselfeldes in einer Dispersion aus superparamagnetischen Partikeln gepfpft mit Poly(2-dimethylaminoethylmethacrylat) zur Verringerung des hydrodynamischen Radius.^[211] Mit derartigen Hybridpartikeln ist es analog zu magnetothermischen Therapien möglich, thermisch induziert eine gezielte Wirkstofffreisetzung zu realisieren.^[212-213]

4.4 Schaltbare Opalstrukturen

Die Anwendung konventioneller, nicht-schaltbarer Opalschichten liegt, reduziert auf ihre Strukturfarben, in erster Linie im Bereich der dekorativen Materialien, vergleichbar mit Anwendungen von Effektpigmenten. Inversopalstrukturen sind aufgrund ihrer Porosität und großen spezifischen Oberfläche zudem interessant für die Katalyse.^[38] Gelingt es jedoch, diese Strukturen schaltbar zu gestalten, erweitern sich deren potentielle Anwendungsgebiete enorm. Ähnlich wie die Farbänderung bei Chamäleons, die ebenfalls durch responsive photonische Strukturen verursacht wird,^[3] kann durch die Darstellung Stimuli-responsiver Opalstrukturen das Wirken eines Reizes direkt anhand der Reflexionsfarbe abgegriffen werden. Aufgrund dieses Reiz-Antwort-Verhaltens spricht man hierbei auch von „intelligenten“ Materialien. Eine kontrollierte Änderung der Reflexionsfarbe durch den Einfluss von Stimuli wie Lichtbestrahlung, mechanische Kräfte, (bio)chemische Einflüsse, Temperatur und elektrische oder magnetische Felder machen Stimuli-responsive Opalfilme attraktiv für verschiedenste optische Sensoren, Display-Anwendungen, optische Schalter, Sicherheitsmerkmale oder Effektbeschichtungen.^[21,27,38,45,214] Für die Strategieentwicklung zur Realisierung schaltbarer künstlicher Opalschichten gilt es zunächst herauszuarbeiten, wie sich die Lage der photonischen Bandlücke dreidimensionaler photonischer Kristalle beeinflussen lässt (siehe Abbildung 4-8).

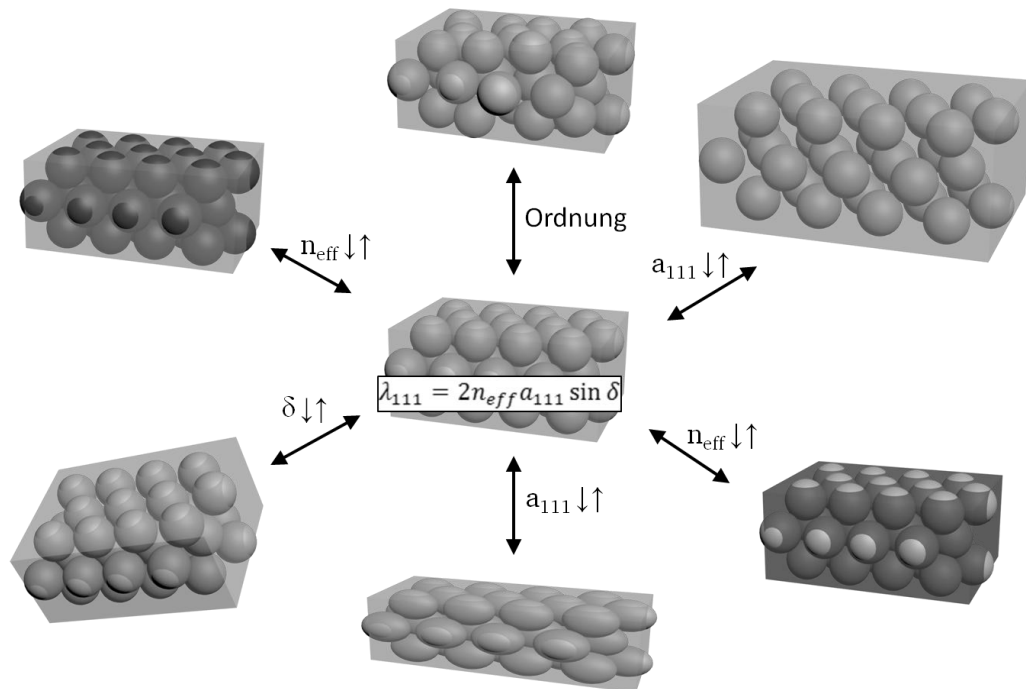


Abbildung 4-8: Strategien zur Beeinflussung der photonischen Bandlücke dreidimensionaler kolloidaler Kristalle. Diese Abbildung wurde reproduziert von Ge und Yin.^[27]

Da sich die Reflexionsfarbe an der oberflächenparallelen (111)-Ebene künstlicher Opalschichten nach dem Bragg'schen Gesetz (Gleichung 2, Kapitel 2.1) berechnen lässt, muss der farbändernde Reiz Einfluss auf mindestens eine Komponente des Terms $2n_{eff} a_{111} \sin \delta$ nehmen. Demnach erfolgt die

einfachste realisierbare Farbänderung durch das Abkippen einer Opalschicht, sodass der Einfallswinkel δ des Lichts flacher wird und sich die Reflexionsfarbe zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Ebenfalls weit verbreitet ist die Farbschaltung von Opalstrukturen durch das Infiltrieren der Kugelphase oder der Matrix und der damit verbundenen Änderung des effektiven Brechungsindex n_{eff} . Die Gitterkonstante der (111)-Ebene lässt sich außerdem durch gleichmäßiges Quellen und Kollabieren der Matrix, sowie durch die gleichmäßige Deformation des Kristalls beeinflussen. Änderungen des Ordnungszustandes hingegen beeinflussen nicht die Lage der Bandlücke, dafür aber die Intensität oder sogar das Vorhandensein einer Reflexionsfarbe. Im kompakten kolloidalen Kristall bedarf es hierfür einer un-symmetrischen Deformation des Gitters. Beim losen kolloidalen Kristall in Dispersion gelingt dies durch die Änderung der Partikelkonzentration, der Oberflächenladungen, dem Ein- und Ausschalten eines elektrischen oder magnetischen Feldes oder durch Scherung.^[45]

Als weitverbreitete Methode zur Beeinflussung der Reflexionsfarbe von Opalschichten wird die Änderung des effektiven Brechungsindex durch Infiltration von Inversopalstrukturen genutzt. So können durch die Infiltration mit einem lichthärtenden Harz und die Verwendung von lichtundurchlässigen Schablonen sehr feine Muster generiert werden. Regionen, die vom Licht bestrahlt werden, härten aus, während das restliche Harz nachträglich herausgelöst werden kann. Somit können gezielt Unterschiede im Brechungsindex im Sinne einer Mikrolithographie generiert werden.^[215] Wesentlich dynamischer wirkt sich die orts aufgelöste chemische Postfunktionalisierung der Poren von SiO₂-Inversopalen durch einfache Silan-Chemie aus. So ist es möglich, die Benetzbarkeit für bestimmte Flüssigkeiten in den funktionalisierten Domänen zu verhindern oder zu gewährleisten. Die Unterschiede im Brechungsindex zwischen gefüllten und leeren Poren ermöglichen somit das Erscheinen und Löschen von Mustern mit unterschiedlichen Reflexionsfarben über die Fläche der Opalschicht. Mit einer Abstufung der Polarität verschiedener Domänen kann das Erscheinen und Ausbleiben der gewählten Muster als Maß der Polarität des verwendeten Lösungsmittels genutzt werden.^[216]

Die Gitterkonstante a_{111} lässt sich grundsätzlich durch homogene Ausdehnung oder homogenes Schrumpfen der Matrix beeinflussen. Für polymere Opalfilme bietet sich die Anwesenheit eines Lösungsmittels als einfachster Stimulus. Je nach Güte des Lösungsmittels für das entsprechende Polymer quillt die Matrix mehr oder weniger stark. Die Reflexionsfarbe von Polymeropalfilmen kann somit beispielsweise als Indikator für die Zusammensetzung von Lösungsmittelgemischen genutzt werden.^[217] Weiterhin kann die polymere Matrix mit Stimuli-responsiven Funktionalitäten versehen werden, wie sie in Kapitel 4.1 beschrieben wurden. Die durch einen Reiz induzierte Änderung der Kettenkonformation beeinflusst in diesem Fall direkt die Gitterkonstante. Dementsprechend kann die Reflexionsfarbe Stimuli-responsiver Opalfilme den pH-Wert, die Salzkonzentration, die Temperatur^[71,218] oder eine (bio)chemische Reaktion^[45] anzeigen.

Die Gitterkonstante, in der einfachen Veranschaulichung der oberflächenparallel ausgerichteten Netzebenen, kann außerdem durch gleichmäßige Deformation des Kristalls beeinflusst werden. Weiche, elastomere Opalfilme verfügen intrinsisch über eine mechanische Responsivität. Eine Dehnung des Materials entlang der Netzebenen führt zur Annäherung der Kugelschichten senkrecht zur Oberfläche. Dadurch wird die für die Reflexionsfarbe relevante Gitterkonstante kleiner und eine Blauverschiebung kann beobachtet werden. Bei einer voll elastischen Matrix ist dieser Vorgang zudem reversibel.^[64] Mechanische Kräfte als Stimulus können außerdem senkrecht zur Opalschicht eine Farbänderung hervorrufen. So kann eine Inversopalschicht mit SU-8-Matrix, ein kommerziell erhältlicher Fotolack, als Drucksensor verwendet werden. Die Opalstruktur wird bei Krafteinwirkung lokal komprimiert und die resultierende Wellenlänge der Reflexionsfarbe stellt ein direktes Maß für die aufgebrachte Kraft dar.^[219] Schäfer et al. gelang es, einen im IR-Bereich reflektierenden Polymeropalfilm herzustellen, dessen Matrix stark vernetzt ist, während die Kugelphase aus linearem Polystyrol besteht. Das Einwirken einer mechanischen Kraft deformiert die Kugeln zu elliptischen Gebilden. Dadurch wird eine Verringerung des Abstands zwischen den periodischen Strukturen hervorgerufen und die Reflexion verschiebt sich in den Bereich des sichtbaren Lichts. Die Deformation der PS-Partikel lässt sich durch eine vorübergehende Temperaturerhöhung oberhalb der Glasübergangstemperatur von Polystyrol rückgängig machen.^[220]

Auch für Stimuli-responsive kolloidale Kristalle, deren Ordnungszustand und damit die Intensität der Bragg-Reflexion geschaltet werden kann, gibt es literaturbekannte Beispiele. Die Kristallisation von SiO₂-Partikeln in ethanolischer Dispersion in Anwesenheit von Malachitgrün ermöglicht zum Beispiel eine durch UV-Bestrahlung induzierte, reversible Abschwächung der Bragg-Reflexion. Die Kristallisation erfolgt zunächst in Anwesenheit des ungeladenen Malachitgrün-Moleküls aufgrund des negativen Oberflächenpotentials der SiO₂-Kugeln (vergleiche Abschnitt 2.3). Eine durch UV-Bestrahlung ($\lambda = 300\text{nm}$) induzierte Dissoziation von Hydroxidionen des Malachitgrüns führt zur Abschirmung der interpartikulären elektrostatischen Abstoßung, wodurch der kolloidale Kristall zu „schmelzen“ beginnt und die Intensität der Reflexionsfarbe abnimmt.^[221]

Kolloidale Kristalle aus thermo-responsiven Hydrogel-Partikeln können ebenfalls reversibel in ihrem Ordnungszustand geschaltet werden. Während die Partikel unterhalb der LCST einen dichtest gepackten kolloidalen Kristall bilden, erhöht sich deren Beweglichkeit oberhalb der LCST. Dies ermöglicht wiederum einen ungeordneten Zustand, sodass keine Reflexionsfarbe mehr beobachtet werden kann. Die hohe Ordnung wird durch Abkühlen wieder hergestellt.^[218,222-223]

Doppelinversopal-Strukturen sind durch die in den Kavitäten des Inversopals beweglichen Kugeln besonders prädestiniert für eine Schaltung des Ordnungszustandes. Zufällig angeordnete Kugeln stören die Ordnung des Inversopals und verhindern dadurch brillante Reflexionsfarben. Die Erzeugung einer Reflexionsfarbe kann durch die Infiltration der Inversopalstruktur mit einem zur Kugel isorefraktivem

Medium erfolgen. Die ungeordneten Kugeln werden maskiert und das einfallende Licht kann mit der periodischen Struktur des Inversopals wechselwirken.^[44]

Kumoda et al. postulieren ein ähnliches Prinzip für einen thermo-responsiven Opalfilm. Die Poren eines Polystyrol-Inversopals werden mit vernetztem PNIPAM-Gel unterhalb der LCST gefüllt. Durch den Temperatur-induzierten Phasenübergang schrumpft das PNIPAM in den Poren und es entsteht ein Doppelinversopal mit zufällig angeordneten inneren Kugeln, was durch die Intensitätsabnahme der Bragg-Reflexion bestätigt wird.^[224]

4.4.1 Redox-responsive kolloidale Kristalle

Im Gegensatz zu anderen Stimuli gibt es nur wenige Beispiele für Opalstrukturen, die sich durch Redoxreaktionen schalten lassen. Speziell die Möglichkeit, Opalstrukturen über das Anlegen einer elektrischen Spannung schalten zu können, ist im Bereich von Displayanwendungen von Interesse.

Das Einbringen von Azid-Gruppen in die Polymermatrix von Inversopalen ermöglichte Xu et al. die Postfunktionalisierung der Opalstruktur mit schaltbaren Molekülen über einfache Klick-Chemie. Über die Schaltung redox-aktiver Ferroceneinheiten ist so eine reversible Verschiebung des Reflexionsmaximums um wenige Nanometer gelungen.^[225]

Weitaus effizienter gelang Arsenault et al. die elektrische Farbschaltung Ferrocen-haltiger Opalstrukturen durch die Darstellung von Opalschichten mit einer Polyferrocenylsilan-Matrix. In Anwesenheit eines Elektrolyten lässt sich die Matrix durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen zwei Elektroden über die beiden Oxidationspotentiale des Polymers gezielt stufenweise quellen. Für jede Stufe ist eine Rotverschiebung der Reflexionsfarbe zu beobachten.^[226] Eine Verbesserung dieses Systems wurde außerdem durch das Invertieren der Opalstruktur erreicht, da der Ladungstransport im porösen Inversopal effizienter erfolgt als in der Gelmatrix.^[227]

Erst kürzlich wurde von Metall-responsiven photonischen Kugeln im zweistelligen Mikrometerbereich berichtet. Ihre Strukturfarbe lässt sich durch Redoxreaktionen von Metallionen schalten. Als photonische Kugel (engl.: *photonic ball*) wird die Selbstanordnung monodisperser submikroskopischer Partikel in sphärischen Tropfen bezeichnet. Die monodispersen Partikel wurden hier mit 2-Methacryloyloxyethylphosphat modifiziert, sodass der Abstand zwischen den Partikeln durch das Einlagern von Metallionen verringert wird und somit die Strukturfarbe der photonischen Kugel kurzweiliger wird. Elektrochemisch kann die Oxidationszahl der Metallionen reversibel geschaltet werden, wodurch sich gleichzeitig die Farbe der Mikropartikel ändert.^[228]

Ohne die Anwesenheit redox-aktiver Spezies gibt es auch Beispiele, wie sich kolloidale photonische Schichten elektrisch durch das Injizieren von Oberflächenladungen schalten lassen. Die Strukturfarbe erscheint in diesem Fall in Abhängigkeit der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln.^[229-230] Generell sind Beispiele bekannt, bei denen elektrisch adressierbare Polymere, wie Polysäuren,

Polybasen und intrinsisch leitfähige Polymere ohne Redoxreaktionen zur Beeinflussung photonischer Bandlücken genutzt werden. Die Ansprechgeschwindigkeit und der abgedeckte Wellenlängenbereich können in diesen Systemen stark variieren.^[231]

4.4.2 Magnetisch responsive photonische Kristalle

Das Magnetfeld als Stimulus zur Schaltung photonischer Strukturen ist besonders attraktiv, weil es zeit- und orts aufgelöst sehr präzise eingesetzt werden kann. Außerdem gilt es verglichen zu anderen Stimuli, welche über Transportvorgänge auf die periodische Struktur übertragen werden, als nicht-invasiv.

Magnetfelder induzieren in jedem magnetischen Kolloid einen magnetischen Dipol in Feldrichtung, sodass diese untereinander wechselwirken und anisotrope Strukturen ausbilden können.^[232] Die periodische Anordnung magnetischer, monodisperser Partikel aus einer Dispersion ist dabei in Abhängigkeit der Partikel-Konzentration und der Stärke des Magnetfeldes zu 1D, 2D und 3D Strukturen möglich (siehe Abbildung 4-9).

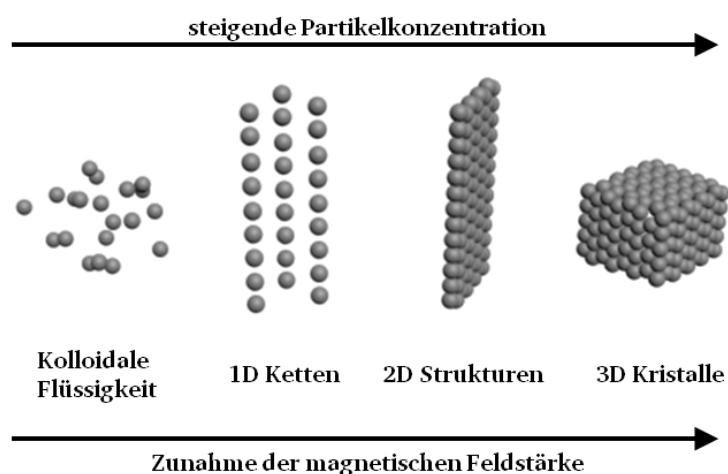


Abbildung 4-9: Ausrichtung dispersierter magnetischer Partikel durch die Wirkung eines magnetischen Feldes in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration und der Stärke des magnetischen Feldes. Diese Abbildung wurde von reproduziert von Yin.^[214]

Aus den vergangenen zwei Jahrzehnten gibt es zahlreiche Publikationen zur Herstellung und Verwendung photonischer Kristalle durch die magnetisch induzierte Anlagerung monodisperser, magnetischer Partikel zu periodischen Strukturen. Die Reflexionsfarbe dieser photonischen Materialien ist jeweils von der Partikelgröße und der Stärke des Magnetfeldes abhängig.^[214,233-237]

In einigen Beispielen findet die Kristallisation in einem polymerisierbaren Dispersionsmedium statt, sodass sich die ausgebildeten Strukturen einfrieren lassen.^[238-239] Bei Licht-initiierten Systemen kann die Aushärtung mit Hilfe von Schablonen lokal begrenzt werden, wodurch sich gezielt Muster generieren lassen. Wird die Photo-Härtung sequentiell unter der Wirkung variierender Magnetfeldstärken oder mit unterschiedlich großen Partikeln durchgeführt, können so auf Basis photonischer Kristalle hoch-

aufgelöste mehrfarbige Muster hergestellt werden.^[240] Durch die Überführung periodischer Strukturen in eine weiche Matrix kann die Strukturfarbe auch nachträglich durch Variation der Magnetfeldstärke und Ausrichtung des Magnetfeldes reversibel geschaltet werden.^[241-242]

Umgekehrt kann eine amorphe Suspension magnetischer Partikel in ein weiches formstabiles Gel überführt werden. Bei ausreichender Mobilität der Partikel lässt sich durch das Anlegen eines magnetischen Feldes eine Strukturfarbe erzeugen.^[242-243] Dieses Prinzip nutzten Hu et al., um eine ausgereifte Methode zur Herstellung von Wasserzeichen als Sicherheitsmerkmal zu demonstrieren. Die amorphe Suspension wird flächig durch Lichtbestrahlung ausgehärtet, abgesehen von dem Muster unter einer Fotomaske. Durch die Anwesenheit eines Magnetfeldes wird das Muster aufgrund der lokal ausgebildeten Strukturfarbe auf der ursprünglich optisch einheitlichen Fläche sichtbar.^[244]

Die Überführung photonischer Kristalle aus magnetischen Partikeln in eine thermo-responsive Polymer-Matrix ermöglicht verschiedene Einflüsse magnetischer Felder. Einerseits kann die Ausgangsfarbe des Materials durch die Variation der Magnetfeldstärke während der Polymerisation kontrolliert werden.^[245] Außerdem ist es möglich die induktive Wärmeerzeugung in einer Magnetspule zur reversiblen Schaltung der Farbe zu nutzen.^[209]

Zusammenfassend finden sich in der Literatur einige Beispiele zur Schaltung und Beeinflussung der Reflexionsfarbe photonischer Kristalle über Redox-Prozesse und magnetische Felder, sodass Potentiale vor allem im Bereich der Anzeige-Technik gezeigt werden konnten. Jedoch erlangten die gezeigten Materialien bisher keine technische oder kommerzielle Relevanz. Die wenigsten der genannten Methoden zur Partikelsynthese oder deren Verarbeitung zum Opalfilm eignen sich zum Beispiel für die Herstellung großflächiger, freistehender, schaltbarer Schichten, wodurch das Anwendungsfeld und die Skalierbarkeit stark beeinträchtigt sind. Besonders an dieser Stelle besteht noch Forschungsbedarf.

5 Ziel der Arbeit

Die Herstellung maßgeschneiderter Stimuli-responsiver Kolloide und kolloidaler Kristalle ist ein wichtiger Bestandteil aktueller Forschungen und es besteht weiterhin Bedarf zur Entwicklung geeigneter Systeme, unter anderem für Anwendungen in der Sensorik, der gezielten Wirkstofffreisetzung, Displaytechnologien oder der Optoelektronik. Die meisten Strategien führen hierzu über die Synthese hierarchisch aufgebauter submikroskopischer Partikel mit ansprechbaren Funktionen, wobei eine enge Größenverteilung vor allem für die Darstellung kolloidaler Kristalle essentiell ist. Solche Partikel lassen sich über die sequentielle semikontinuierliche Saat-Emulsionspolymerisation zuverlässig, maßgeschneidert und in industrietauglichen Maßstäben erzeugen. Bezogen auf Opalstrukturen ist zudem die Verarbeitung entsprechender Kern-Schale-Partikel über das Schmelzescher-Verfahren zu großflächigen, hochgeordneten kolloidalen Kristallen in einer polymeren Matrix zugänglich.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten im Hinblick auf die Vorzüge des Schmelzescher-Verfahrens und der starved-feed Emulsionspolymerisation (vergleiche Abschnitt 2.3.2 und 3.4) Strategien zur Einführung Stimuli-responsiver Funktionalitäten in monodispersen Kern-Schale-Partikeln entwickelt werden. Diese Partikel sollen vor allem zum Aufbau Stimuli-responsiver Opalstrukturen genutzt werden. Vordergründig sollten hierfür Strukturen berücksichtigt werden, deren Schaltbarkeit schnell, gut kontrollierbar und reversibel möglich ist, wie es bei Redoxprozesse und dem Anlegen magnetischer Felder der Fall ist. Speziell für den Aufbau magnetisch ansprechbarer Opalfilme ist die Verwendung funktionaler anorganischer Partikel in der starved-feed Emulsionspolymerisation und im Schmelzescher-Verfahren ein gänzlich neuer Ansatz.

Metallopolymere, insbesondere Ferrocen-haltige Polymere, eignen sich sowohl für Redox-Schaltungen als auch für die Umsetzung zu magnetischen Keramiken. Deshalb bestand das primäre Ziel dieser Arbeit darin, Metallopolymer-haltige monodisperse Kern-Schale-Partikel über die sequentielle semikontinuierliche Emulsionspolymerisation herzustellen, was bis zu diesem Zeitpunkt in der Literatur unbekannt war. Dies beinhaltet vor allem die Auswahl und Synthese entsprechender Monomere, sowie deren Etablierung in den kontrollierten Partikelwachstumsprozess.

Ziel neben der Synthese der Kern-Schale-Partikel war deren Untersuchung hinsichtlich der Responsivität auf entsprechende äußere Reize in Dispersion. Im nächsten Schritt war die Überführbarkeit der Partikel in Opal-Strukturen von Interesse, wobei das Hauptaugenmerk auf der Verwendung des Schmelzescher-Verfahrens lag.

Bei der Darstellung magnetischer, monodisperser Kern-Schale-Partikel über metallhaltige präkeramische Polymere und deren Verarbeitung zu Opal-Strukturen handelt es sich um eine gänzlich neue Synthese-Strategie. In diesem Fall ist nicht nur die Modifizierung etablierter Prozesse notwendig, sondern es muss zunächst die Akkurateesse dieser neuen Route hergestellt werden.

Sämtliche Kern-Schale-Partikel sollten zudem umfangreich hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, der Morphologie sowie der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung charakterisiert werden. Die Qualität und Schaltbarkeit der hergestellten Opal-Strukturen sollte vorwiegend über das Vorhandensein und die Lage der photonischen Bandlücke mittels UV/Vis-Reflexionsspektroskopie ermittelt werden.

Der Hauptteil dieser Doktorarbeit, der sich mit der Herstellung redox-responsiver und magnetisch ansprechbarer Kolloide und Opale beschäftigt, wird als kumulativer Teil in Kapitel 7 dargestellt. Als Basis dieser Ergebnisse wird im folgenden Kapitel zunächst explizit die Einführung eines Ferrocenhaltigen Monomers in die starved-feed Emulsionspolymerisation diskutiert.

6 Einführung Ferrocen-haltiger Monomere in die semikontinuierliche Saat-Emulsionspolymerisation

In diesem Kapitel wird mit der Einführung eines Ferrocen-haltigen Monomers in die semikontinuierliche Saat-Emulsionspolymerisation zur Generierung monodisperser Kern-Schale-Partikel die Grundlage der experimentellen Ergebnisse des kumulativen Teils dieser Doktorarbeit (Kapitel 7) diskutiert.

Die Ferrocen-haltigen Kern-Schale-Partikel werden aufgrund ihres Stimuli-responsiven Charakters verwendet, sodass sich der kumulative Teil über die Art des jeweils verwendeten Stimulus in zwei Hauptgruppen unterteilen lässt: die Herstellung und Charakterisierung von (i) redox-responsiven und (ii) magnetisch ansprechbaren Kolloiden und Opal-Strukturen. Während bei Redox-Prozessen die Schaltung direkt durch die Reaktion des Metallkomplexes am Polymer erfolgt, wird das Polymer für die magnetischen Eigenschaften in entsprechende Keramiken überführt. Deshalb muss die Partikelform durch eine pyrolysebeständige Schale, hier SiO_2 , aufrechterhalten werden (siehe Abbildung 6-1).

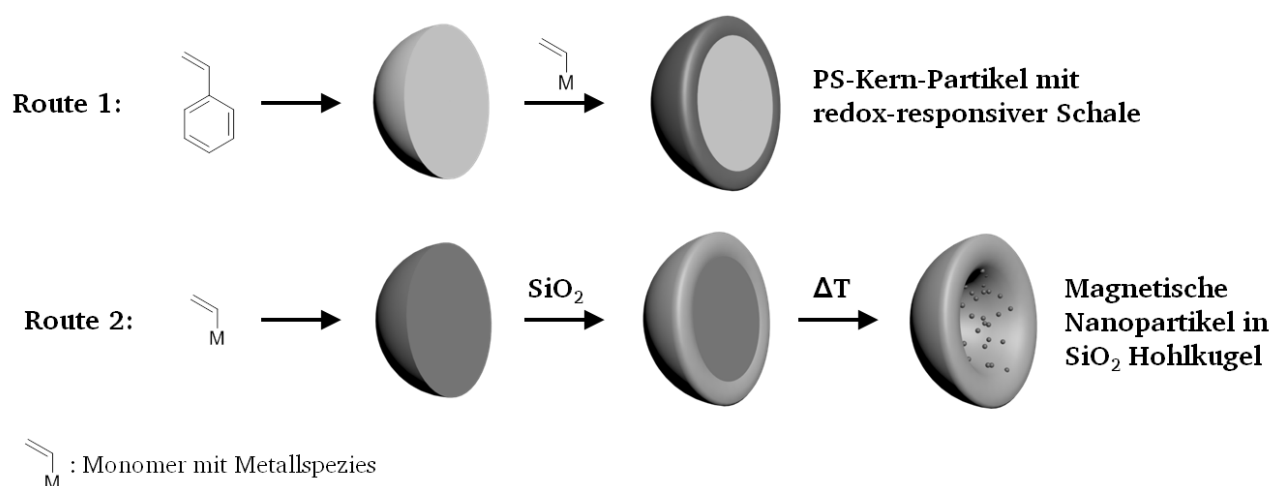
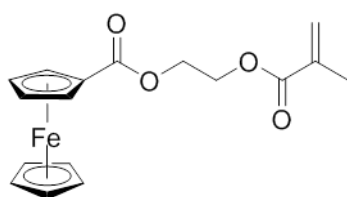


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der beiden Syntheserouten zu redox- und magneto-responsiven Materialien über die Verwendung metallhaltiger Monomere in der sequentiellen semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation.

Als Basis für die Generierung redox- und magneto-responsiver Kolloide und kolloidaler Kristalle gilt es zunächst kolloidale Systeme mit entsprechenden Funktionen über die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation darzustellen. Sowohl als präkeramisches Polymer, als auch als redox-ansprechbare Komponente sind Metallopolymere und darunter besonders Ferrocen-haltige Polymere bekannt. Es gibt zahlreiche Beschreibungen zur Synthese von Polymeren mit der Ferrocen-Funktion in der Hauptkette oder lateral gebunden. Als Kriterium für die erfolgreiche (Co)Polymerisation in der starved-feed Emulsionspolymerisation ist vor allem die radikalische Polymerisierbarkeit des Monomers unabdingbar. Dadurch eignen sich bekannte Vertreter, wie die Silaferrocenophane, für diesen Prozess nicht. Die einfachste Ferrocen-Verbindung mit einer polymerisierbaren Doppelbindung ist das Vinylferrocen. Über die radikalische Polymerisation sind jedoch nur geringe Molmassen des korrespondierenden Polymers

erhältlich, da durch die räumliche Nähe des aktiven Radikals zur Ferrocen-Spezies Ein-Elektronen-Transfer-Prozesse zum Kettenabbruch führen.^[148,246] Dennoch gibt es wenige Berichte über die Verwendung von Vinylferrocen als Comonomer in der Emulsionspolymerisation. Es konnten jedoch lediglich ~10% des eingesetzten Vinylferrocens und insgesamt nur sehr geringe Mengen (<0,5 mol%) in die Polymerpartikel einpolymerisiert werden.^[247] Somit ist das Vinylferrocen für die angestrebten Verwendungen der Partikel in dieser Arbeit ungeeignet. Einen weitaus aussichtsreicheren Kandidaten zur Generierung Ferrocen-haltiger Kolloide über die semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation stellt das in Abbildung 6-2 gezeigte 2-Methacryloyloxy-Ethyl-Ferrocencarboxylat (FcMA) dar.

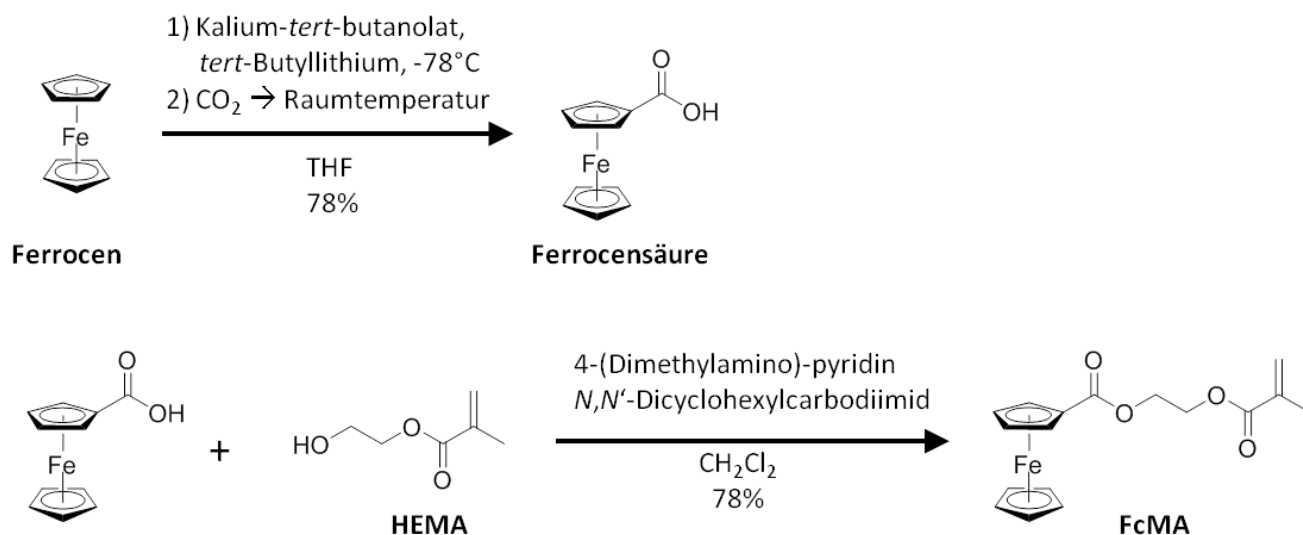


2-Methacryloyloxy-Ethyl-Ferrocencarboxylat (FcMA)

Abbildung 6-2: Strukturformel des 2-Methacryloyloxy-Ethyl-Ferrocencarboxylat (FcMA).

Die Verwendung dieses Ferrocenylmethacrylats wurde unter anderem bereits für kontrolliert radikalische Polymerisationen beschrieben. Auch die Tauglichkeit der resultierenden Polymere in Hinblick auf die Redox-Responsivität und die Umsetzbarkeit zu magnetischen Materialien wurde demonstriert.^[196,248] Über die Verwendung dieses Monomers in der Emulsionspolymerisation gibt es zu diesem Zeitpunkt jedoch noch keine Berichte, sodass die Eignung von FcMA insbesondere für die Herstellung monodisperser Kern-Schale-Partikel mit signifikanten Anteilen an Ferrocen-haltigem Polymer über die starved-feed Methode geprüft und ausgearbeitet werden muss.

Wie in Abschnitt 3.4 erläutert, ist für die Erzeugung monodisperser Partikel über die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation die Gewährleistung einer adäquaten Durchmischung während der Zudosierung notwendig. Mit zunehmendem Reaktionsvolumen werden engere Partikelgrößenverteilungen und das Ausbleiben von Fehlpartikelbildungen erwartet. Dies bedeutet wiederum, dass die Synthese des Monomers im zweistelligen Grammbereich ökologisch und ökonomisch vertretbar sein sollte. FcMA lässt sich durch die selektive Einfachlithiierung von Ferrocen mit anschließender Carboxylierung durch CO₂-Zugabe über die Veresterung der resultierenden Ferrocensäure mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) in guten Ausbeuten und hinreichender Reinheit synthetisieren (siehe Schema 1). Dadurch erscheint dessen Einführung in die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation für die in dieser Doktorarbeit untersuchte Route zur Erzeugung redox- und magneto-responsiver Kolloide und kolloidaler Kristalle praktikabel.

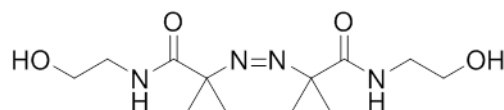


Schema 1: Syntheschema von 2-Methacryloyloxy-Ethyl-Ferrocencarboxylat (FcMA).

Weiterhin ist es notwendig das Monomer in Form einer feinverteilten Emulsion dem Reaktor zuzuführen, um ein gleichmäßiges Partikelwachstum zu gewährleisten. FcMA liegt bei Raumtemperatur als Feststoff vor und organische Lösungsmittel quellen die Partikel, wodurch sie für die vorgesehenen Anwendungen nicht eingesetzt werden können. Deshalb ist das Lösen des FcMA in einem Comonomer für die starved-feed Emulsionspolymerisation unabdingbar. Die hohe Glasübergangstemperatur des PFcMA Homopolymers (>100°C) ist außerdem schwer vereinbar mit dem Schmelzescher-Verfahren zur Erzeugung elastomerer Opalfilme. Deshalb wurde zunächst die Copolymerisation von FcMA mit Ethylacrylat (EA) in Lösung durchgeführt, um den statistischen Einbau des FcMA im resultierenden Polymer äquivalent zur eingesetzten Menge zu prüfen. Die hergestellten Copolymere wurden mittels GPC, NMR-Spektroskopie und DSC charakterisiert. Anhand der integrierten spezifischen Signale in den NMR-Spektren, den Glasübergangstemperaturen und der GPC-Messungen ist zu schließen, dass die freie radikalische Copolymerisation von FcMA und EA in Lösung zu statistischen Copolymeren mit adäquaten molaren Massen führt. Dies sollte aufgrund des Reaktionsmechanismus auch auf die Emulsionspolymerisation übertragbar sein (Ergebnisse sind in Kapitel 7.1 im Rahmen der Publikation “Redox-and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films”, *Journal of Materials Chemistry C*, **2014**, 2, 2583–2590, enthalten).

In etablierten Basisrezepturen für die Herstellung von Kern-Schale-Partikeln über die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation werden überwiegend wasserlösliche, thermisch und redox aktivierbare Salze der Peroxodischwefelsäure als Initiatoren genannt. Die Oxidation von Ferrocen zum Ferrocenium durch Peroxide tritt in dem angestrebten System jedoch in Konkurrenz mit dem über die Halbwertszeit definierten Zerfall des Initiators. Dies führt zu dessen übermäßigem Verbrauch, sodass eine konstante Radikalkonzentration schwer realisierbar ist und mehrfach Initiator nachdosiert werden muss. Dadurch wird die Sekundärnukleation während des Partikelwachstums begünstigt und die

Monomierzugabe muss jeweils unterbrochen werden. Als Alternative wurde in dieser Arbeit ein wasserlöslicher Azo-Initiator, VA-086, verwendet (siehe Abbildung 6-3).



2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid]

Abbildung 6-3: Strukturformel des verwendeten wasserlöslichen Azo-Initiators VA-086.

Aufgrund der veränderten Halbwertszeit des Initiators und der Löslichkeit der wachsenden Oligomere wurden die Reaktionsbedingungen hinsichtlich Initiatorkonzentration und Reaktionstemperatur angepasst, um ein kontrolliertes Partikelwachstum zu gewährleisten.

Weiterhin wird die Ferrocen-Funktionalität in den Polymerpartikeln durch die Copolymerisation ausgedünnt. Vor allem für die magnetischen Anwendungen ist eine Maximierung des Eisenanteils wünschenswert. Der Anteil ist jedoch über die Löslichkeit des FcMA im entsprechenden Comonomer limitiert. In einer Allylmethacrylat-Methylmethacrylat-Lösung konnte ein maximaler FcMA-Gehalt von 33 Gew% erreicht werden.

Zusammengefasst ist es gelungen, Kolloide aus Copolymeren mit FcMA über die starved-feed Emulsionspolymerisation herzustellen. Die Einführung des FcMA, sowohl für die Partikel-Verschalung mit PFCMA-co-PEA als auch für die Erzeugung von Kern-Partikeln mit möglichst hohem FcMA-Gehalt, führte zu sehr engen Größenverteilungen. Diese Tatsache ist als die zentrale Voraussetzung zur Generierung redox- und magneto-responsiver Kolloide und kolloidaler Kristalle zu verstehen. Somit ist dies die Grundlage der folgenden Arbeiten im kumulativen Teil dieser Dissertation.

7 Kumulativer Teil

Im Folgenden werden die aus den Untersuchungen im Rahmen dieser Doktorarbeit hervorgegangenen Publikationen in Fachjournals aufgeführt und diskutiert. Die Ergebnisse basieren auf der Verwendung von 2-Methacryloyloxy-Ethyl-Ferrocencarboxylat (FcMA) in der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation und können in die Kategorien der redox-responsiven und magneto-responsiven Kolloide und kolloidale Kristalle eingeteilt werden.

7.1 Redox-responsive elastomere Opalfilme

Das Schmelzescher-Verfahren ermöglicht die Herstellung großflächiger und hochgeordneter elastomerer Opalfilme im diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren (vgl. Abschnitt 2.3.2). Als Voraussetzung muss lediglich die kontrollierte Synthese monodisperser submikroskopischer Kern-Schale-Partikel gewährleistet sein. Die Partikel bestehen aus einem harten Kern und einer weichen, verarbeitbaren, teilweise gepfropften Schale. Die Herstellung solcher Partikel gelingt zuverlässig und in nahezu beliebigem Maßstab mittels sequentieller semikontinuierlicher Saat-Emulsionspolymerisation.

Weiterhin besteht in den vergangenen Jahren ein immer größer werdendes Interesse an schaltbaren, sogenannten Stimuli-responsiven Opalfilmen, deren Strukturfarbe gezielt durch den Einfluss äußerer Reize gesteuert werden kann. Redox-Prozesse zur Schaltung dieser Strukturen sind von besonderem Interesse, da es sich hierbei in der Regel um eine vergleichsweise schnelle Reaktion handelt und elektrischer Strom als gut kontrollierbarer Stimulus für die Umsetzung genutzt werden kann.

Um die Vorzüge der Herstellung elastomerer Opalfilme über das Schmelzescher-Verfahren nutzen zu können, wird in diesem Abschnitt die Möglichkeit der Verwendung eines Ferrocen-haltigen Monomers (FcMA) als Co-Monomer in der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation zur Generierung monodisperser Kern-Schale-Partikel mit einer redox-Funktionalität und deren Verarbeitung zu redox-responsiven elastomeren Opalfilmen untersucht. Dies beinhaltet die Überprüfung des Partikelwachstums über dynamische Lichtstreuemessungen sowie der Monodispersität der hergestellten Kern-Schale-Partikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie, die Verifizierung der Ferrocen-haltigen Copolymer-Schale durch Messung der Glasübergangstemperaturen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie und Charakterisierungen hinsichtlich der redox-Responsivität und der optischen Eigenschaften der erzeugten Materialien.

Es konnte gezeigt werden, dass sich FcMA als Comonomer in der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation eignet, um monodisperse Kern-Schale-Partikel zu generieren. Die Schale der Partikel quillt in der Anwesenheit von Oxidationsmitteln, was mit Hilfe von Lichtstreu-Experimenten nachgewiesen wurde. Weiterhin war es möglich die erzeugten Partikel über das Schmelzescher-Verfahren zu

elastomeren Opalfilmen mit winkel- und dehnungsabhängigen Reflexionsfarben zu verarbeiten. Über Cyclovoltammetrie-Experimente konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Opalfilme elektrisch adressierbar sind. Die oxidativ induzierte Farbänderung der Opalfilme wurde fotografisch und über UV/Vis-Spektroskopie in Reflexion bestätigt.

Der folgende Artikel wurde unter dem Titel „Redox- and machano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films“ in *Journal of Materials Chemistry C*, **2014**, 2, 2583–2590 veröffentlicht und mit Genehmigung von “The Royal Society of Chemistry” übernommen.

Redox- and mechano-chromic response of
metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal
films†Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2,
2583D. Scheid,^a C. Lederle,^b S. Vowinkel,^a C. G. Schäfer,^a B. Stühn^b and M. Gallei^{*a}

A novel and convenient route for the preparation of monodisperse ferrocene-containing core-interlayer-shell particles using emulsion polymerisation protocols is described. These metallopolymer-based particles can be used to produce highly ordered elastomeric opal films with fascinating distinct reflection colours. The present work additionally describes the combined addressability of both stimuli, redox-chemistry and mechanical stress. The obtained materials are interesting since application of the melt-shear process followed by crosslinking of the matrix provides access to large-area, mechano-responsive elastomeric opal films featuring an additional redox response. Both, basic synthesis aspects and first steps towards application in the field of stimuli-responsive sensing of respective materials are discussed.

Received 20th December 2013
Accepted 21st January 2014

DOI: 10.1039/c3tc32525c

www.rsc.org/MaterialsC

Introduction

Recent efforts in the field of tunable colloidal crystals based on monodisperse organic or inorganic particles featuring a stimuli-responsive core-shell structure or a polymer matrix have led to fascinating stimuli-responsive materials. These materials are promising candidates for, *e.g.*, opto-electronic sensing devices or as actuation systems.^{1–7} By applying external triggers, *i.e.*, by changing the solvent, temperature, ionic strength, light, or by applying an electrical field or mechanical stress, the lattice distances and/or the refractive index of these materials can be tremendously influenced. The response of such materials is accompanied by a remarkably fast change of the optical properties. A great advantage of colloidal crystal structures is their inexpensive and convenient bottom-up preparation resulting in a good optical performance with iridescent reflection colours caused by Bragg diffraction of visible light.^{8–15} For example, a crystalline colloidal array of hydrogel-based photonic crystals has been applied as a sensor showing distinct diffraction colour changes when treated with different transition metal cations or by changing the pH value.¹⁶ Very recently, Zhao and co-workers reported the variation of the lattice distances in elastomeric polymeric opals in dependency of an applied voltage.¹²

However, manifold strategies were reported to obtain well-ordered and large-scaled 3D arrays based on colloidal spheres.

Drying or spin coating of the particle dispersions are the most common and convenient methods thereof.^{17–20} On the other hand, the so-called melt-flow technique allows the convenient preparation of perfectly ordered polymer and silica particles in elastomeric films. The process for the convenient preparation of large-area self-supporting opal films involves the compression of the monodisperse particles between the plates of a press.^{21–23} The melt-shear technology allows the organization of such core-shell particles consisting of a rigid core and a soft, elastomeric shell into a highly ordered fcc lattice. The soft shell is a basic prerequisite for this process. Elastomeric polymer-based colloidal crystals, also referred to as *opal films*, show a reversible mechanochromic response while stretching with excellent colour changes due to a modification of the 111 (200) plane spacing.^{24,25} Electrically addressable photonic band gap materials have garnered a great deal of attention in the last few years. Intrinsically conductive polymers such as polyaniline, polypyrrole or polythiophene could be used for this purpose.^{26–28} Compared to those, reports about stimuli-responsive colloidal structures based on metallopolymers are rather scarce. A major breakthrough in synthesis pathways leading to manifold applications for ferrocene-containing polymers was achieved by Manners' discovery of the ring-opening polymerization of *ansa*-ferrocenophanes.^{29–32} The most prominent example regarding metallopolymers and colloidal crystals was reported by Arsenault *et al.* The material properties investigated by this group was based on the redox-activity of poly(silaferrocenophane) (PFS) derivatives as matrix materials.^{13,33} The optical Bragg diffraction of the embedded silica spheres can be varied by oxidizing the ferrocene moieties inducing an increase in the lattice distances.

Due to recent efforts in the synthesis of metal-containing polymers featuring the ferrocene motif in the side-chain, the first steps towards potential applications have been investigated

^aErnst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de

^bInstitute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstr. 8, D-64289 Darmstadt, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional synthesis procedures, SEC trace of a statistical PFCMA copolymer, ¹H NMR spectrum of the copolymer, DSC thermogram of CIS particles, and TEM images of non-crosslinked particles after oxidation. See DOI: 10.1039/c3tc32525c

in the last few years.^{34–37} Within this contribution, we now expand the field of side-chain ferrocene-containing polymers to novel photonic band gap elastomeric films with combined redox- and mechanochromic properties. The controlled bottom-up synthesis of monodisperse redox-responsive particles featuring the ferrocene moieties in the particle shell is accessible using convenient one-pot emulsion polymerization protocols using 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) as a comonomer with ethyl acrylate (EA). Dynamic light scattering (DLS) is used to prove the tremendous swelling behaviour of the polymer particles after chemical oxidation. Furthermore, the melt-shear technique can be applied to prepare large-scaled redox-responsive opal films which are investigated regarding their combined optical and mechano-optical properties. Our studies provide a convenient method to prepare reversibly and individually addressable well-ordered opal films with fascinating mechanical and redox properties. We expect these functional films to be promising candidates as next generation materials with potential applications in fields of optoelectronic and sensing devices.

Results and discussion

Free radical (co)polymerisation of FcMA

With regard to the goal of manufacturing a redox-responsive elastomeric opal film with all its advantages, the use of 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) for the bottom-up synthesis of core-shell particles obtainable *via* emulsion polymerisation was investigated. First experiments for the free radical homo- and copolymerisation of the FcMA monomer were carried out to prove the suitability in emulsion polymerisation.

Ferrocene-containing monomers, particularly featuring an electron-rich ferrocene motif, are known for having issues in free radical polymerisation. The radical propagating chain is able to undergo a single electron transfer as evidenced by Georges and Hayes for the vinylferrocene (VFc) monomer.^{38,39} The ability of FcMA to be (co)polymerised with monomers such as ethyl acrylate (EA) in a radical manner is essential for its use in emulsion polymerisation. Studies on polymerisation of the FcMA monomer *via* ATRP protocols have recently been reported.^{34,40,41}

However, more important for the successful manufacture of elastomeric opal films by a convenient melt-shear procedure concerns the resulting glass transition temperature (T_g) of the shell polymer which builds the matrix in the final opal film. Thus, the free radical copolymerisation of FcMA with ethyl acrylate (EA) is investigated beforehand in this work. Both, homopolymerisation of FcMA and copolymerisation with EA were conducted in solution with AIBN as a thermal initiator. The resulting polymers were characterised by using size-exclusion chromatography (SEC, Fig. S1†), DSC (Fig. 1) and NMR (Fig. S2†). The experiments succeeded with respect to reasonable molar masses and monomer ratios of FcMA and EA used in the corresponding copolymers (see ESI†). The T_g of the copolymer obtained (PFcMA_{15%}-co-PEA_{85%}) and the corresponding homopolymers (PFcMA and PEA)^{22,34} are compared by using

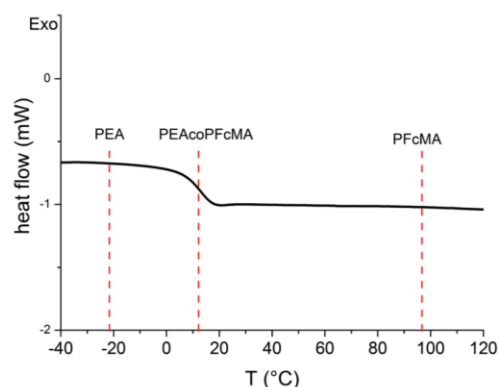


Fig. 1 DSC thermogram of synthesised P(FcMA-co-EA) and expected T_g values for PEA and PFcMA ($M_w = 15$ kDa) homopolymers.

DSC measurements (Fig. 1) proving the successful copolymerization yielding a melt-flow processable ferrocene-containing polymer. Due to the moderate T_g of 11 °C for the shell polymer, the obtained film will also show elastomeric behaviour after appropriate matrix crosslinking.

Emulsion (co)polymerisation of the FcMA monomer

Since the monodispersity of core-shell particles is a basic prerequisite for colloidal crystallisation, the introduction of the FcMA monomer in emulsion polymerisation is a crucial step in order to produce a ferrocene-containing elastomeric opal film in the next step. Fig. 2A (top) shows schematically the stepwise bottom-up growth of the core-interlayer-shell (CIS) particles starting from hard PS core particles followed by the formation of a slightly crosslinked interlayer. In the final step, FcMA was copolymerized with EA to generate the soft, redox-responsive shell. Evidence for the desired monodispersity and the attainment of an appropriate particle diameter is given by TEM images (Fig. 2). Additionally, the growth was followed by dynamic light scattering (DLS) after each synthetic step (Fig. 2).

The DSC measurement in Fig. S3† shows a T_g for the synthesized particles above the T_g of PEA, confirming the statistic incorporation of FcMA into the shell polymer. Furthermore, the T_g is still lower than the ambient temperature for the desired film properties. The second T_g above 110 °C can be assigned to the crosslinked PS cores.

Altogether, we were able to synthesize monodisperse CIS particles with redox responsive FcMA in the shell polymer and the obtained latex matches in all requirements for the manufacture of elastomeric opal films *via* the melt-shear procedure. Before we turn to the investigation of redox-responsive behaviour of the particles, the attempts for opal film preparation will be described in the next section.

FcMA containing elastomeric opal films

The next step after the successful synthesis of FcMA-containing CIS particles was fabrication of elastomeric opals *via* the melt-shear technique. Therefore, the FcMA-containing particles were

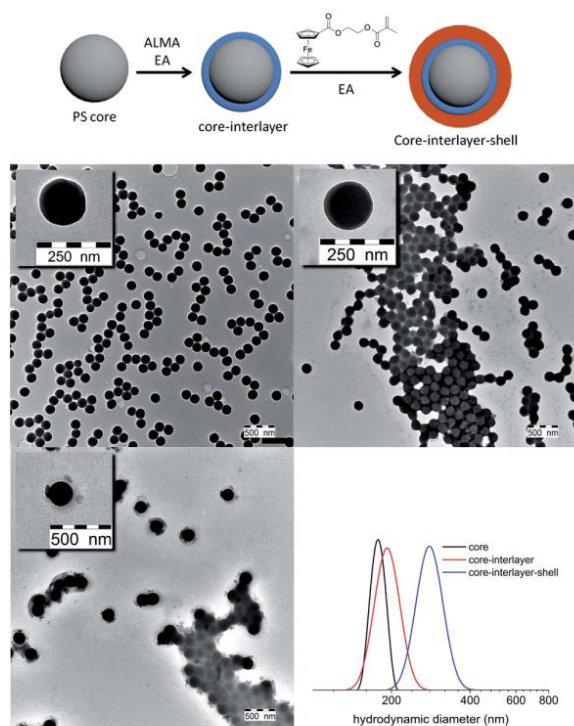


Fig. 2 Scheme of built-up particle architecture (top), TEM images of each stage of synthesis and the stepwise particle growth obtained by using DLS measurements.

precipitated and manufactured into elastomeric opal films in the melt-shear process based on previously described routes.^{21,22} For elastomeric behaviour and, thus, for the mechanochromic response, benzophenone as an UV-active crosslink agent was homogeneously incorporated during the manufacturing process and the final film was irradiated by UV light.

The average particle diameters were chosen to be 176 ± 5 nm for the core and 269 ± 6 nm for the CIS particles respectively as determined by using DLS measurements (Fig. 2). These particle diameters correspond to a green reflection colour of the prepared films at normal light incidence (angle of light incidence $\theta = 90^\circ$) for the final multi-stimuli responsive material. The size of the redox-responsive CIS particles can be adjusted in the range of 150 to 500 nm. The obtained colours confirmed expectations ensuing from the determined particle size as can be calculated by using Bragg's law. The resulting film disk revealing diameters of about 15 cm show remarkably brilliant reflection colours which can be switched by changing the angle of view or by stretching the films to a defined strain ϵ . Photographs of the obtained opal film featuring the expected reflection colours are shown in Fig. 3A and B. In contrast, the non-ordered actual material prior to the applied melt-shearing process revealed a brownish yellow colour.

Additionally, the optical properties of the obtained films were characterised by UV/VIS spectroscopy to confirm the optical similarity of the new material to conventional elastomeric opals. Fig. 3C shows the typical blue shift when

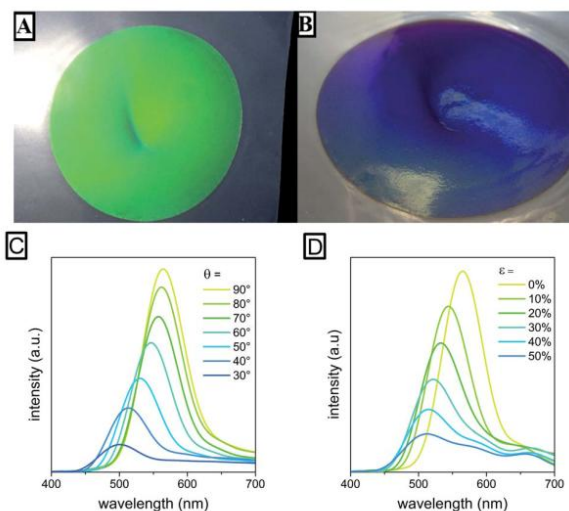


Fig. 3 Photographs of the obtained opal films at different angles of light incidence and the respective angles of view (A) at normal light incidence $\theta = 90^\circ$, (B): at $\theta = 45^\circ$, angle dependent UV/VIS reflection measurements (C) and UV/VIS reflection measurements at strains from $\epsilon = 0\%$ to $\epsilon = 50\%$ (D).

decreasing the angle of incidence from 90° to 30° . The blue shift induced by the strain up to 50% is depicted in Fig. 3D and can be assigned to the decreasing 111 lattice plane spacing of the colloidal crystal structure.

Chemical redox-response of FcMA-containing latex particles

In the next step, the redox-response of FcMA-containing CIS particles was studied to evaluate the possibility of redox-induced swelling of the particles inside the elastomeric colloidal crystalline structure. Therefore, the oxidation of CIS particles in aqueous media is supposed to cause significant swelling behaviour as illustrated in Fig. 4 comparable to previous results obtained for PFcMA-brushes immobilized using organic polystyrene particles.³⁴

The polymer shell of CIS particles designed for the preparation of elastomeric opal films tended to peel off after oxidation (as evidenced by TEM measurements, Fig. S4†). This phenomenon is caused by the absence of any crosslinking agent in the soft polymer shell. Thus, it is worthy to note that a crosslinking of the polymer shell with allyl methacrylate (ALMA) was *sine qua non* for oxidation experiments, since only a few

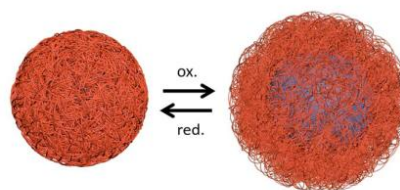


Fig. 4 Chemically induced redox-switching of the CIS particle diameter in an aqueous medium.

polymer chains were grafted to the interlayer. Concerning these aspects, emulsion polymerisation with a modified mechanism was conducted, resulting in latex particles whereas the shell polymer consists of 82% EA, 15% FcMA and 3% ALMA (experimental details are given in the ESI†).

Chemical oxidation of the obtained ferrocene-containing latex was carried out by treatment with FeCl_3 in water. Collaborative TEM studies revealed the stability of the PFcMA-containing latex after oxidation and subsequent reduction with ascorbic acid (Fig. 5). These results prove the feasibility of the PFcMA-containing particles to be reversibly addressable by the redox stimulus used.

DLS measurements of the particle dispersion before and after oxidation prove the successful redox-induced switching of the ferrocene/ferrocenium moieties (Fig. 6). The particle polydispersity was found to be 9.2% before oxidation and 15.3% after, calculated using a cumulant analysis. The correlation time τ is related to the translational diffusion coefficient D by $D = 1/(\tau q^2)$. The expected linear variation of $1/\tau$ with q^2 was well

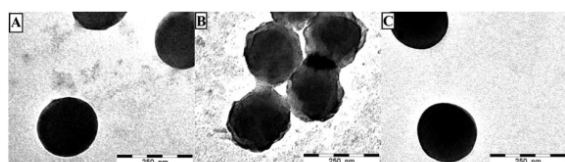


Fig. 5 TEM measurements of the original (A), the oxidised (B) and the reduced (C) particles. The corresponding diluted particle dispersions were drop-cast onto a carbon-coated copper grid.

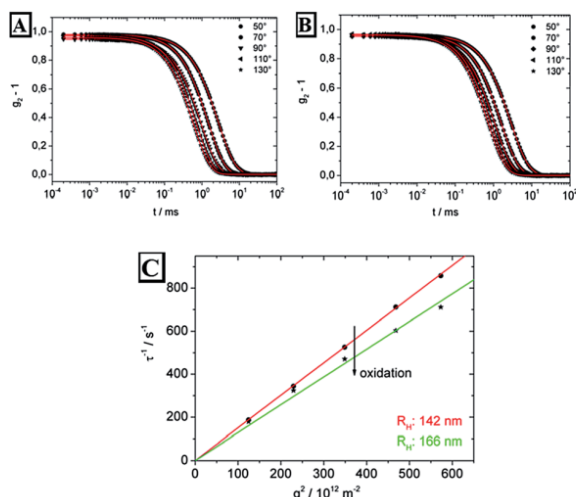


Fig. 6 Intensity autocorrelation functions for the original (A) and oxidised (B) PFcMA-containing particles in water at 2θ : 50–130°, measured at 20 °C. The solid lines represent the fit of the data using a cumulant analysis. (C) q^2 dependence of inverse relaxation times to determine the diffusion coefficient and the resultant hydrodynamic radii for different particles before and after oxidation. Prior to oxidation, the hydrodynamic radius could be determined to be 142 nm (284 nm diameter) and 166 nm (332 nm diameter) after oxidation. Errors for the hydrodynamic radii are less than 2%.

represented by our data. By using the Stokes–Einstein relation a hydrodynamic radius $R_h = k_B T / 6\pi\eta D$ could be calculated, with k_B , T , and η as the Boltzmann constant, the absolute temperature, and the solvent viscosity, respectively. Oxidised PFcMA-containing particles show a tremendous increase of additional 24 nm of the hydrodynamic radius R_h suitable for intended swelling-induced optical changes for the novel opal films.

These results unambiguously prove the redox-induced swelling capability of CIS particles in water.

In summary, the redox properties of the CIS particles in water enabled a significant increase of the particle diameter after oxidation due to the oxidation of the ferrocene moieties. These oxidation protocols were applied for switching the opal film properties regarding their polarity and underlying lattice plane spacing accompanied by a significant change of reflection colours as described in the following sections.

Redox response of PFcMA-containing elastomeric opal films

Treatment of the opal film with FeCl_3 in THF caused a more homogeneous invasion of the oxidation agent into the film compared to the first attempts with FeCl_3 in water. The original film was capable of swelling in THF but not in water. Hence, oxidation had to be carried out in a good solvent for the particle shell. In the dry state, the film retains its original green reflection colour independent of the presence of an oxidation reagent used (Fig. 7). That means that in the bulk state, the chemically induced swelling was negligible.

Interestingly, the dried opal film revealed a tremendous change of its reflection colour from initial green to red after treatment with water caused by the swelling of the oxidised matrix polymer (Fig. 8).

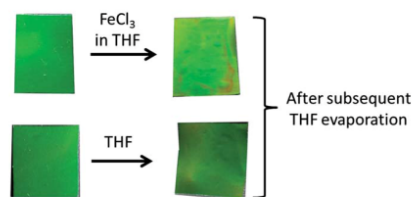


Fig. 7 Photographs of the PFcMA-containing elastomeric opal films before and after chemical oxidation followed by drying. The optical response in the presence of an oxidation reagent was negligible in the dry state. A blank test (treated with THF only) is given for comparison.

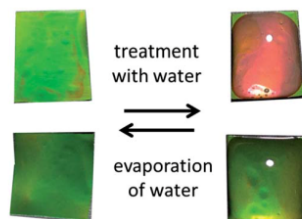


Fig. 8 Oxidised film and blank test treated with water.

The water induced colour change of the oxidised opal film is fully reversible, once the residual moisture is evaporated. Time dependence and reversibility are determined by UV/VIS reflection measurements. The shift of the Bragg peak dependent on time, and therefore, dependent on the swelling degree is demonstrated in Fig. 9.

The UV/VIS spectra shown in Fig. 9 (top) confirm a swelling induced reflection colour shift of slightly more than 100 nm, which means a change from green to red reflection colour under normal light incidence. It is clearly observable that the initial Bragg peak – corresponding to a green wavelength range – is decreasing immediately in the presence of water. A second signal appears at ~ 600 nm and moves up to 690 nm upon further swelling.

Also, the spectra of the oxidised film prior to swelling and after water evaporation (Fig. 9 bottom) confirm the complete reversibility of the swelling process featuring the original stop band (shifted less than 5 nm) after relaxation. The 3D structure persisted due to the crosslinks of the matrix polymer.

Besides the convenient large-scalable opal film manufacture, the mechanical response of the film is an important advantage compared to other colloidal crystal materials. Concerning this aspect, the combination of redox and mechanical responses is of particular importance. Since the elasticity is due to matrix

polymer crosslinking, the mechanochromic behaviour is still available in the oxidized and the swollen states. The individual addressability of combined stimuli is schematically depicted in Fig. 10.

As shown in Fig. 10, the swelling process as well as the mechanical deformation of the elastomeric opal film leads to a change of lattice distances. This change is responsible for the resulting angle dependent reflection colour.

For the determination of the strain induced colour shift, the ferrocenium-containing film was swollen in water and fixed in a stretch gadget (see Fig. 11, top). The corresponding UV/VIS reflection measurements are shown in Fig. 11.

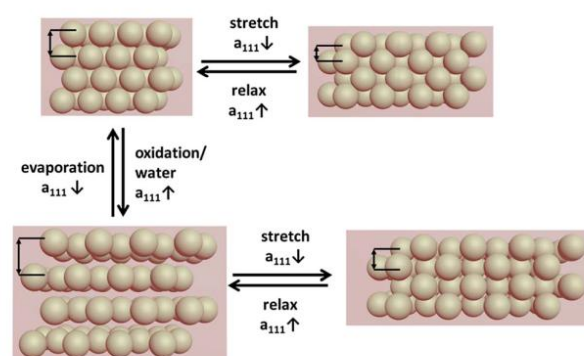


Fig. 10 Change of lattice plane spacing induced by swelling of the opal film after oxidation and strain induced deformation of the crystal lattice.

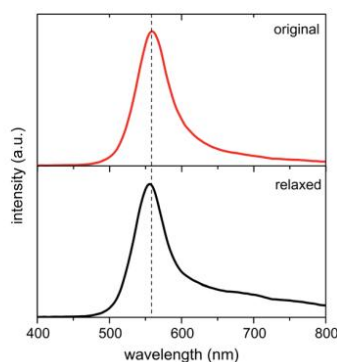
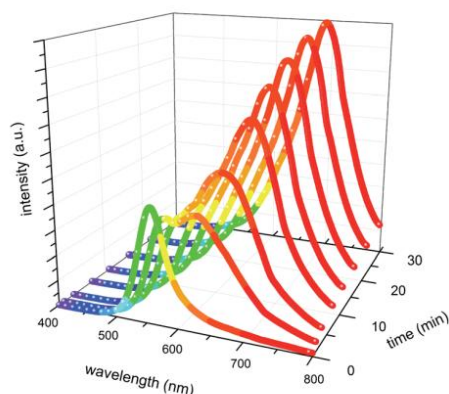


Fig. 9 Time dependent UV/VIS reflection measurements during water swelling of elastomeric opal films (top) and Bragg peaks of a film before swelling and after water evaporation (bottom).

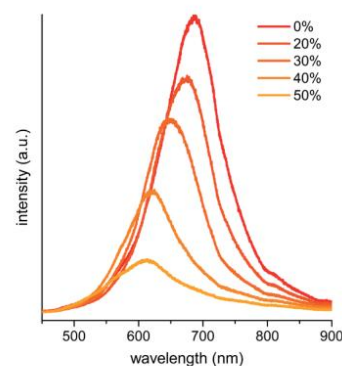
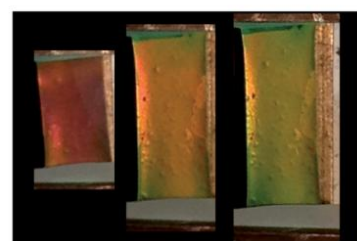


Fig. 11 (Top) Exemplary strain experiments of oxidized metal-lopolymer-based opal films (UV-crosslinked with 3 wt% benzophenone) under water. (Bottom) UV/VIS reflection measurements of the oxidised opal film in water dependent on applied strain.

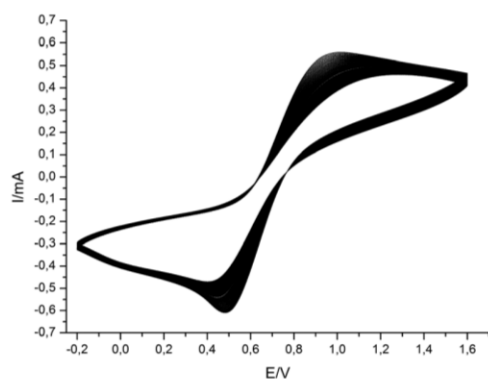


Fig. 12 Cyclic voltammograms of the ferrocene-containing elastomeric opal film fixed on an ITO slide. The applied potential was varied from -0.2 V to $+1.6$ V in 80 cycles in acetonitrile and tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) as the electrolyte.

The UV/VIS reflection spectra of swollen, oxidised films confirm the mechanochromic behaviour of this novel metallopolymer-based photonic crystal material.

Electric response of PFcMA-containing elastomeric opal films

For the first steps towards future applications of herein investigated redox-responsive elastomeric films in fields of sensing applications and display technologies, the electro-chemical response of the obtained opal films was investigated by cyclic voltammetry experiments. The corresponding cyclic voltammograms are given in Fig. 12. For these experiments the film was fixed on a conductive indium tin oxide (ITO) plate in the presence of tetrabutylammonium hexafluorophosphate as the electrolyte in acetonitrile.

The cyclic voltammograms show the typical redox signals for ferrocene-containing polymers with minima and maxima lying in between 400 and 900 mV as previously reported for the diluted polymers.³⁴ The endurance of the manufactured material during 80 iterations confirms the reversible redox responsiveness of ferrocene repetitive units in the opal film matrix. These first experiments unambiguously reveal the suitability for the as-prepared films to be repeatedly addressable by applying a current which gives rise to manifold future applications in the field of soft sensing.

Conclusions

The ferrocene-containing monomer 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) was successfully radically polymerised leading to monodisperse metallopolymer-based stimuli-responsive particles featuring a core-interlayer-shell (CIS) architecture by applying convenient emulsion polymerisation protocols. These novel materials were excellent candidates for a feasible preparation of large-scaled elastomeric opal films by the so-called melt-shear technique featuring distinct iridescent reflection colours corresponding to Bragg's law. Essential for the successful film preparation – which was exclusively based on the particle architecture – was the narrow

particle size distribution as well as an appropriate glass transition temperature of the CIS-building segments. For this purpose, parameters for copolymerising FcMA and ethyl acrylate (EA) monomers in solution and in emulsion polymerisation were thoroughly investigated and successfully adjusted to the process. The ferrocene-containing repetitive units revealed the intrinsic capability to change the particle polarity after oxidation accompanied by tremendous particle swelling which was investigated by using DLS measurements before and after chemical oxidation. The finally prepared ferrocene-containing elastomeric opal films were studied regarding their mechanochromic response showing brilliant and iridescent reflection colours corresponding to Bragg's law. The excellent redox-responsive behaviour for the particles in dispersion and for the elastomeric opal film was evidenced by DLS measurements and UV/VIS reflection spectroscopy, respectively. Moreover, we were able to confirm the typical mechanochromic behaviour of the obtained opal films in the dry state prior to and after oxidation. For this purpose, different strains for a water-swollen oxidised ferrocene-containing film were applied showing the individual addressability of both stimuli used, redox chemistry and mechanical stress. The fully reversible ferrocene reduction/oxidation cycles inside the prepared opal films were studied by cyclic voltammetry for at least 80 cycles. We expect herein prepared novel functional materials as interesting candidates for manifold sensing applications and future display technologies based on stimuli-responsive polymeric materials.

Materials and methods

Reagents

Styrene, EA, and butanediol diacrylate (BDDA) were obtained from BASF SE; ALMA and MMA from Evonik Rohm GmbH; and Dowfax 2A1 from Dow Chemicals. FcMA was synthesised according to the literature.³⁰ All other chemicals were purchased from VWR and Sigma Aldrich and used as received, if not otherwise stated. Prior to use in emulsion polymerisation, the stabilisers were removed from the monomers. For this purpose, EA and MMA were extracted with 1 M sodium hydroxide solution, washed with water until the solution was neutral, and then dried over sodium sulfate. S was distilled under reduced pressure. ALMA and BDDA were destabilised using an ion exchanger (De-Hibit 200, PolySciences Europe GmbH).

Instrumentation

NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 500 spectrometer working at 500 MHz (^1H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane. Standard SEC was performed with THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min^{-1}) on a SDV column set from PSS (SDV 1000, SDV 100000, SDV 1000000) at 30°C . Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). TEM experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV . All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP

software from TRS. CV measurements were carried out on a multi-potentiostat VMP2 (Princeton Applied Research) with a custom-made cell in dry acetonitrile with tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP) as the electrolyte (0.1 M) under a nitrogen atmosphere. The Ag/AgCl reference electrode and Pt counter electrodes were chosen and a scan rate of 100 mV s^{-1} in a range of -0.2 V to 1.6 V was applied. Dynamic light scattering (DLS) experiments were carried out with a set-up based on a He-Ne laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) as the light source. Polarization of the primary beam is defined using a Glan-Thomson prism. The scattered beam polarization was analyzed in the vertical-vertical geometry. The scattered intensity was detected with an optical fiber coupled to two avalanche photodiodes. The intensity autocorrelation functions, calculated with ALV 5000 software for both photodiodes, were measured in steps of 20° , usually in the angle range between $2\theta = 50^\circ$ to 130° . The measurement time for each angle was 5 min. All measurements were performed at 20°C using cylindrical cuvettes (Hellma) for the samples in a temperature controlled index matching bath. DSC measurements were recorded with a Mettler Toledo DSC1 from -50°C to 100°C with a heating rate of 10 K min^{-1} . Additional DLS measurements of the particles were performed on a Nanophox photon cross-correlation spectrometer (Sym-patec). The experiments on diluted dispersions of the particles after each step of the synthesis were carried out at an angle of 90° at 20°C . Reflection spectra were recorded using a vis-NIR fiber spectrophotometer (USB 4000, Ocean Optics). For reflection measurements a deuterium/tungsten halogen lamp (HL-2000, Ocean Optics) was used. Reflection measurements as a function of strain ε respectively in air and water were carried out at normal light incidence. Therefore, a $1 \times 2 \text{ cm}$ strip of the films was uniformly stretched with a custom-made micrometre-controlled sample holder, while the optical properties were measured simultaneously. Angle-dependent reflection measurements were carried out using a custom-built goniometer setup. Swelling of the oxidized opal film was tracked after setting a drop of water on the top of the opal films. For the time-dependent measurement of the swelling process at room temperature (22°C) spectra were recorded at intervals of 1 min. Reversible switching of the stop band was followed by recording reflection spectra after each cycle.

Synthesis of CIS particles

2-(Methacryloyloxy)-ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) containing CIS particles were synthesised by starved feed emulsion polymerization. First, the PS cores were produced in a 1 L vessel equipped with a stirrer, a reflux condenser and nitrogen feeding at 75°C as follows. An ice cooled mixture of 320 mg sodium dodecyl sulfate (SDS), 280 g deionised water, 3.6 g styrene and 0.4 g BDDA was filled in the vessel, immediately followed by the addition of 36 mg sodium disulfite (NaDS), 520 mg sodium persulfate (NaPS) and 36 mg NaDS in this order (each component is dissolved in 5 mL water). Then, 10 min after clouding, an emulsion of 230 mg SDS, 400 mg potassium hydroxide (KOH), 220 mg Dowfax 2A1, 90 g water, 70 g styrene and 7 g BDDA continuously added with a rate of 1 mL min^{-1} . After complete

addition of monomer emulsion, the reaction was finished by holding the temperature for an additional hour. The CIS particle synthesis was conducted in a 250 mL vessel with the same equipment at 75°C . 113.75 g of occurred PS latex was filled in the vessel. After adding 25 mg NaDS, 100 mg NaPS and 25 mg NaDS (dissolved each in 3 mL water), the monomer emulsion containing 13 mg SDS, 53 mg Dowfax 2A1, 8 g deionised water, 5.55 g EA and 0.75 g ALMA was added with a flow rate of 0.25 mL min^{-1} , followed by the addition of 100 mg SDS, 100 mg KOH, 300 mg Dowfax 2A1, 40 mg water, 30.17 g EA and 5.33 g FcMA under similar conditions. After complete addition of monomer emulsion, the reaction was finished by maintaining the temperature for an additional hour.

Opal film preparation

For the preparation of elastomeric opal films, the obtained CIS particles were precipitated in methanol, containing a small amount of saturated sodium chloride solution. The precipitate was filtered, water washed and dried under reduced pressure. The resulting elastomeric mass was compacted and mixed with benzophenone (3 wt%) in a microextruder (microl, DSM Research) at 130°C . For enhanced colour contrast, 0.15–0.5% of carbon nanotubes (BAYTUBES C 150 P, Bayer Material Science) were additionally incorporated. A 3 g portion of the rubbery polymer was covered with a PET film and heated to 130°C between the plates of a Collin 300E laboratory press. Melt flow was induced by applying 150 bar for 3 min, resulting in an elastomeric opal film of about 15 cm in diameter. Finally, the film was irradiated with an industrial-type mercury lamp (UV Cube 2000, Dr Hoenle) with an output power of 1000 W. The PET-covered films were treated at a distance of 4 cm for 2 min each side.

Acknowledgements

The authors thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control) for on-going financial support of this work. Our thanks also go out to Johannes Elbert and Margarita Balyschewa for collaboration in synthesis work, as well as Sabrina Mehlhase, Marion Trautmann and Matthias Wittemann for analytical support (DSC, SEC).

Notes and references

- 1 J. Ge and Y. Yin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 1492–1522.
- 2 Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 693–713.
- 3 A. P. Hynninen, J. H. Thijssen, E. C. Vermolen, M. Dijkstra and A. van Blaaderen, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 202–205.
- 4 M. Maldovan and E. L. Thomas, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 251907.
- 5 R. De La Rue, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 74–76.
- 6 L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno and K. Clays, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2268–2285.

- 7 Y. Zhang, J. Wang, Y. Huang, Y. Song and L. Jiang, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 14113.
- 8 F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann and C. Mendive, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 6212–6233.
- 9 A. Stein, F. Li and N. R. Denny, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 649–666.
- 10 J. Zhang, Y. Li, X. Zhang and B. Yang, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4249–4269.
- 11 S. Y. Lee, L. Gradon, S. Janeczko, F. Iskandar and K. Okuyama, *ACS Nano*, 2010, **4**, 4717–4724.
- 12 Q. Zhao, A. Haines, D. Snoswell, C. Keplinger, R. Kaltseis, S. Bauer, I. Graz, R. Denk, P. Spahn, G. Hellmann and J. J. Baumberg, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 101902–101904.
- 13 A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners and G. A. Ozin, *Nat. Photonics*, 2007, **1**, 468–472.
- 14 A. Vlad, A. Frölich, T. Zebrowski, C. A. Dutu, K. Busch, S. Melinte, M. Wegener and I. Huynen, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 1164–1171.
- 15 G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch and G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2528–2554.
- 16 H. Jiang, Y. Zhu, C. Chen, J. Shen, H. Bao, L. Peng, X. Yang and C. Li, *New J. Chem.*, 2012, **36**, 1051–1056.
- 17 B. Grieseböck, M. Egen and R. Zentel, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 4023–4025.
- 18 H.-L. Li and F. Marlow, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1803–1810.
- 19 P. Jiang and M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13778–13786.
- 20 A. Mihi, M. Ocaña and H. Míguez, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2244–2249.
- 21 C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann and M. Rehahn, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2309–2318.
- 22 C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann and M. Gallei, *Langmuir*, 2013, **29**, 11275–11283.
- 23 C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn and M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 10623–10632.
- 24 B. Viel, T. Ruhl and G. P. Hellmann, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5673–5679.
- 25 H. Fudouzi and T. Sawada, *Langmuir*, 2006, **22**, 1365–1368.
- 26 G. H. Shim and S. H. Foulger, *Photonics and Nanostructures*, 2012, **10**, 440–446.
- 27 Y. Imai, C. E. Finlayson, P. Goldberg-Oppenheimer, Q. Zhao, P. Spahn, D. R. E. Snoswell, A. I. Haines, G. P. Hellmann and J. J. Baumberg, *Soft Matter*, 2012, **8**, 6280.
- 28 M. Heim, S. Reculosa, S. Ravaine and A. Kuhn, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 538–545.
- 29 G. R. Whittell and I. Manners, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3439–3468.
- 30 V. Bellas and M. Rehahn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 5082–5104.
- 31 K. Kulbaba and I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 711–724.
- 32 F. He, T. Gadt, I. Manners and M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9095–9103.
- 33 G. A. Ozin and A. C. Arsenault, *Mater. Today*, 2008, **11**, 44–51.
- 34 M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2012, **45**, 8970–8981.
- 35 J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn and M. Rehahn, *Organometallics*, 2013, **32**, 5873–5878.
- 36 J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei and A. Brunsen, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, DOI: 10.1002/adfm.201302304.
- 37 J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2013, **46**, 4255–4267.
- 38 M. George and G. J. Hayes, *Polymer*, 1974, **15**, 397–400.
- 39 M. George and G. J. Hayes, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, **14**, 475–488.
- 40 C. G. Hardy, L. Ren, T. C. Tamboue and C. Tang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 1409–1420.
- 41 C. G. Hardy, L. Ren, S. Ma and C. Tang, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4373–4375.

Supporting information

SYNTHESIS OF CIS PARTICLES FOR CONFIRMATION OF REDOX RESPONSIBILITY BY DLS MEASUREMENTS. 2-(methacryloyloxy)-ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) containing CIS particles featuring a slightly crosslinked shell were synthesised by starved feed emulsion polymerization. First, the PMMA cores were produced in a 250 mL vessel equipped with stirrer, reflux condenser and nitrogen feeding at 75°C as follows. An ice cooled mixture of 12.5 mg sodium dodecylsulfate (SDS), 110 g deionised water, and 1.0 g MMA were filled in the vessel, immediately followed by the addition of 12.5 mg sodium disulfite (NaDS), 47.75 mg sodium persulfate (NaPS) and 12.5 mg NaDS in this order (each component is dissolved in 1 mL water). Then, 10 min after clouding, an emulsion of 50 mg SDS, 50 mg potassium hydroxide (KOH), 62.5 mg Dowfax 2A1, 22.5 g water, and 18.75 g styrene was continuously added with a rate of 0.25 mL/min, followed by the addition of 40 mg NaPS and a second emulsion consisting of 30 mg SDS, 50 mg KOH, 14 g water, 1.8 g FcMA, 9.84 g MMA and 0.36 g ALMA, again with 0.25 mL/min. After complete addition of monomer emulsion, the reaction was completed by holding the temperature for an additional hour.

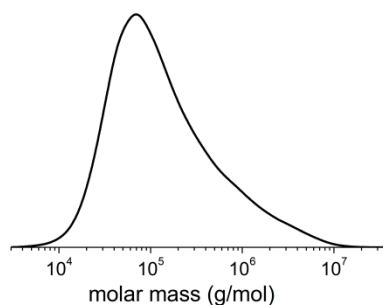


Fig. S1: SEC of PFCMA_{15%}-co-PEA_{85%}. Molar mass is compared to PS standard.

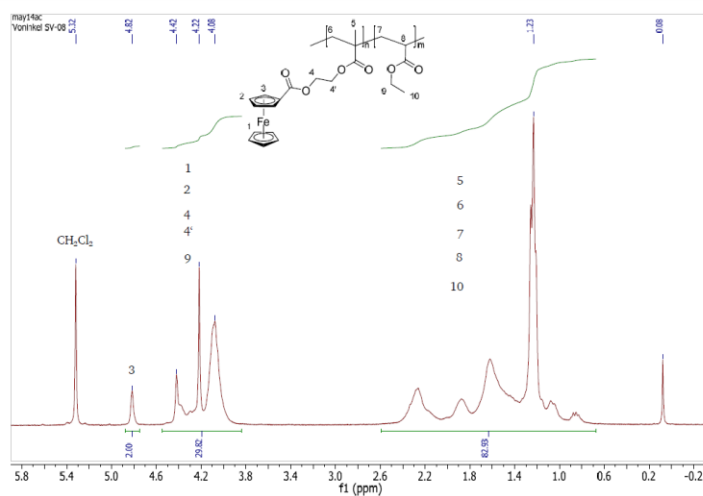


Fig. S2: NMR of PFCMA_{15%}-co-PEA_{85%}.

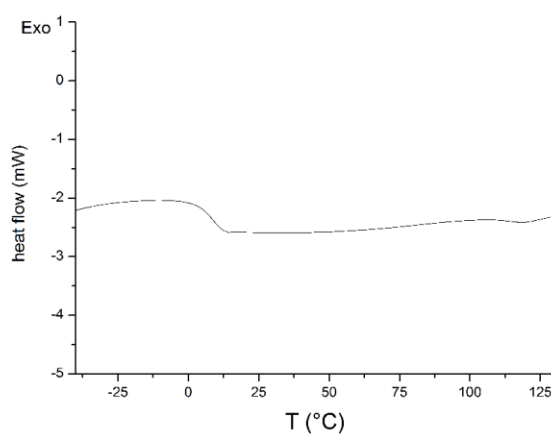


Fig. S3: DSC of CIS particles for elastomeric opal film.

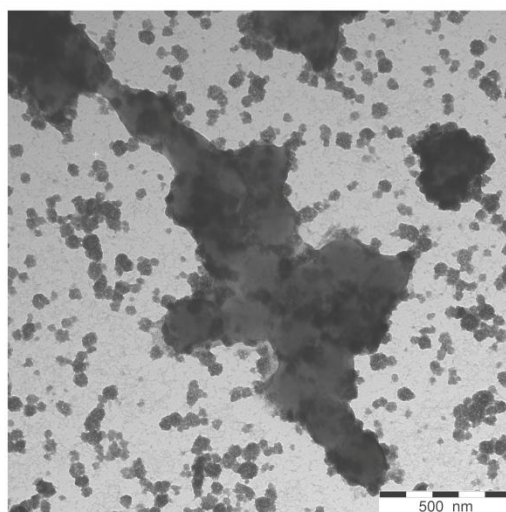


Fig. S4: TEM image of chemically oxidised CIS particles without any crosslinker in shell polymer.

7.2 Redox-responsive Nanokapseln

Nanokapseln auf Basis Stimuli-responsiver Polymere sind von großem Interesse im Bereich der kontrollierbaren Wirkstofffreisetzung, unter anderem für medizinische Anwendungen oder im Korrosionsschutz. Der Reiz, der die Permeabilität der Kapselwand beeinflusst, kann in Form von pH-Wert-Änderungen, der Variation der (bio)chemischen Umgebung oder der Exposition von Licht und elektrischen oder magnetischen Feldern ausgeübt werden. Redox-Reaktionen sind aufgrund ihrer Geschwindigkeit und der möglichen Umsetzung mittels elektrischem Strom oder elektrochemischen Prozessen von besonderer Bedeutung.

Die Herstellung von Stimuli-(auch redox-)responsiven Nanokapseln erfolgt meist über Mizellenbildung, Miniemulsionsprozesse oder Layer-by-Layer-Verfahren.^[187-189,193,195,249] Als Nachteile dieser Verfahren sind die Instabilität der kolloidalen Gebilde, ungleichmäßige Kapseln hinsichtlich des Durchmessers und der Wandstärke sowie großer synthetischer Aufwand aufzuführen.

Der Aufbau von Kern-Schale-Partikeln mit selektiv entfernbarem Kern durch sequentielle semikontinuierliche Emulsionspolymerisation stellt eine sehr einfache Darstellungsmethode von monodispersen Nanokapseln dar. Über die Zusammensetzung und Menge der zudosierten Monomeremulsionen besteht eine hohe Kontrolle über die Größe, Kavität und Wandstärke der Nanokapseln sowie die Möglichkeit Stimuli-responsive Komponenten einzubringen.

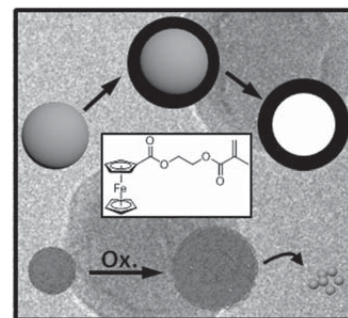
In diesem Abschnitt wird die Herstellung und Anwendung redox-responsiver Nanokapseln durch die Verwendung von FcMA in der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation beschrieben. Der Aufbau der Kern-Schale-Partikel und die anschließende Entfernung des Kerns wurden mittels dynamischer Lichtstreuung und Elektronenmikroskopie verfolgt. Weiterhin wurde zur Demonstration einer redox-kontrollierten Wirkstofffreisetzung zunächst ein Farbstoff, Brillantgrün, erfolgreich in die Nanokapseln eingeschlossen. Die Adressierbarkeit der Hohlkugeln wurde durch die Quellung in Anwesenheit eines Oxidationsmittels anhand dynamischer Lichtstreuung nachgewiesen und der Einfluss des Oxidationsmittels auf die Freisetzung des eingeschlossenen Farbstoffs konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie überwacht werden. Durch den Vergleich zu nicht-responsiven PMMA-Nanokapseln, die über die gleiche Methode hergestellt wurden, konnte gezeigt werden, dass die Freisetzung des Farbstoffs durch die Oxidation der Ferrocen-Einheiten in den PFcMA-haltigen Nanokapseln signifikant beschleunigt wird.

Der folgende Artikel wurde unter dem Titel “Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for Redox-Controlled Release”, in *Macromolecular Rapid Communications*, **2016**, DOI:10.1002/marc.201600338 veröffentlicht und mit Genehmigung von “John Wiley and Sons” übernommen.

Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for Redox-Controlled Release

Daniel Scheid, Moritz von der Lühe, Markus Gallei*

A convenient synthetic approach for the preparation of uniform metallopolymer-containing hollow spheres based on 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) as monomer by sequential starved feed emulsion polymerization is described. Core/shell particles consisting of a noncrosslinked poly(methyl methacrylate) core and a slightly crosslinked ferrocene-containing shell allows for the simple dissolution of core material and, thus, monodisperse metallopolymer hollow spheres are obtained. Since PFcMA is incorporated in the particle shell, herein investigated hollow spheres can be addressed by external triggers, i.e., solvent variation and redox chemistry in order to change the particle swelling capability. PFcMA-containing core/shell particles and hollow spheres are characterized by transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscopy, cryogenic TEM, thermogravimetric analysis, and dynamic light scattering in terms of size, size distribution, hollow sphere character, redox-responsiveness, and composition. Moreover, the general suitability of prepared stimulus-responsive nanocapsules for the use in catch-release systems is demonstrated by loading the nanocapsules with malachite green as model payload followed by release studies.



1. Introduction

Stimuli-responsive polymer materials play a crucial and important role for a range of recent polymer-based applications.^[1–3] These types of polymers can be designed to feature certain chemical functionalities which can be addressed by external triggers and they are capable

of changing their conformation, solubility, or even for breaking or forming covalent bonds by for instance the change of temperature, pH value, light, redox reagents, or electrical field.^[4–11] Among the broad variety of stimuli-responsive mechanisms, especially redox-reactions comprising the addition of oxidizing/reducing agents or by applying electrical potentials are much less investigated. In the recent past, the interesting ferrocene/ferrocenium redox couple in metallopolymers has attracted significant interest due to the unique ability to (electro)chemically switch between hydrophobic ferrocene and comparably hydrophilic ferrocenium moieties.^[12–15] Moreover, such types of metallopolymers revealed an excellent combination of (switchable) redox, mechanical, semi-conductive, photo-physical, optoelectronic, magnetic, and catalytic properties.^[16–21] A very recent review highlighting the progress of metallopolymers in the field of biomedical applications is given by Tang and co-workers.^[22] Since


D. Scheid, Dr. M. Gallei
Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany
E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de
M. von der Lühe
Institute of Organic and Macromolecular Chemistry
Friedrich Schiller University Jena
Humboldtstr. 10, 07743 Jena, Germany

Macromol. Rapid Commun. 2016, DOI: 10.1002/marc.201600338
© 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

wileyonlinelibrary.com

DOI: 10.1002/marc.201600338

1

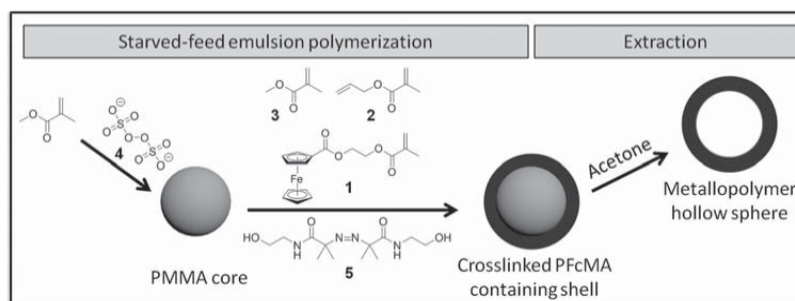
Early View Publication; these are NOT the final page numbers, use DOI for citation !! 

this oxidation/reduction cycle is accompanied by a transition from a hydrophobic to a hydrophilic state,^[23–25] such redox-active polymers have been utilized for the preparation of so-called smart surfaces. Exemplarily, the surface wettability of ferrocene-containing polymer brushes could be easily and reversibly switched by electrochemical means on silica wafers,^[26] in mesoporous silica,^[27] for reversible activity modulation of immobilized catalysts on organic particles,^[28] and recently for redox-mediated flux control of paper sheets.^[29] Vancso and co-workers took advantage of redox-switchable poly(ferrocenylsilanes) in polyelectrolyte multilayer capsules for changing the permeability.^[24] Also a combination of redox-responsiveness with other stimuli such as temperature for schizophrenic block copolymer micelle switching^[30] or combined with mechanical stress as external trigger in metallopolymer-based colloidal crystals or inverse opal films is reported.^[31,32] Moreover, hollow nanoparticles featuring specific payloads in the interior are promising model systems for achieving a better fundamental understanding of gated transport and they also have the potential for a manifold of applications comprising, e.g., controlled drug release,^[33–38] anticorrosion or self-healing.^[39] Herein, the controlled release of loaded active substances is a crucial prerequisite for many of the envisaged applications. A recent review in the field of stimuli-responsive polymer capsules is given by Crespy and co-workers.^[40] The controlled release of different payloads in nanocapsules upon the application of redox chemistry of ferrocene as external trigger has been reported.^[41–43] Common methods for the preparation of nanocapsules are nanoprecipitation, miniemulsion, micelle assembly, and layer-by-layer approaches.^[44–46] These techniques usually lead to rather labile or polydisperse (nano)capsules or they require the necessity of hydrofluoric acid etching to dissolve, e.g., the silica template core. The use of sequential starved-feed emulsion polymerization technique allows for the preparation of highly monodisperse core/shell polymer nanoparticles with precisely adjustable diameter, shell thickness, and chemical composition.^[47]

Herein, we report the preparation of uniform metallopolymer hollow spheres based on 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) monomer by sequential starved-feed emulsion polymerization. The nonfunctional core material (polymethyl methacrylate, PMMA) featuring a metallopolymer PFcMA shell is used as template for the preparation of monodisperse metallopolymer capsules which is accomplished by convenient extraction of PMMA. The use of FcMA as ferrocene-containing monomer additionally to the crosslinking agent allyl methacrylate (ALMA) as particle shell material enables the production of reversibly redox-responsive hollow spheres. PFcMA hollow spheres are investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), and cryo-TEM, while the triggered swelling behavior is investigated by dynamic light scattering (DLS) measurements. Furthermore, loading the prepared nanocapsules with malachite green as model system for a redox-responsive catch-release-system is shown, as well as the proof of oxidation-triggered release.

2. Synthesis of Redox-Responsive Hollow Spheres

The preparation of nanocapsules according to the strategy reported here is based on the formation of core/shell particles by sequential starved-feed emulsion polymerization. Crucially, the core particle needs to consist of a linear nonfunctional polymer while the shell is slightly crosslinked. This architecture enables the extraction of the nonfunctional polymer core with a selective solvent and the crosslinked shell provides the preservation of the particle shape. In case of herein explored redox-responsive hollow spheres, the core particle consisted of linear PMMA and the shell was a slightly crosslinked copolymer of FcMA **1**, ALMA **2**, and methyl methacrylate **3** (MMA) (Scheme 1). While persulfates (**4**) are common initiators in emulsion polymerization, their oxidative effect interferes



■ Scheme 1. Preparation of PFcMA-containing nanocapsules by sequential starved-feed emulsion polymerization and subsequent extraction.



the polymerization of redox-responsive FcMA monomer. An influence of radical initiators during emulsion polymerization can be observed with the naked eye. The color of the emulsion polymerization batch changed from yellow to green which is typical for the undesired reaction of ferrocene to ferrocenium. For this reason, the water soluble azo-initiator 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propanamide] 5, VA-086, was used instead for particle shell formation.

This synthesis strategy allows numerous variations for tailored shell thicknesses in the range of ten to several hundred nanometers. Besides the choice of various functional monomers in almost discretionary composition, overall diameter of core and core/shell particles are selectable in the range of at least 50 to 500 nm and thus, the void of nanocapsules, as well as the thickness of particle shell can be varied. Since growing of particles can be interrupted and continued at every point of synthesis, just by adjusting the feed (see the Experimental Section), online monitoring enables the preparation of tailor sized particles. In Figure S1 (Supporting Information), the hydrodynamic diameters of particle samples at certain points of reaction progress is plotted with respective feed volume. The constant growth of core/shell particles during the polymerization process is an indication for the absence of considerable secondary nucleation and thus, for the formation of highly uniform core/shell particles. The narrow size distribution of prepared particles was evidenced by TEM measurements (Figure 1A,C).

After the emulsion polymerization step, obtained dispersion was given to an excess of acetone and stirred for at least 3 h. To ensure that no dissolvable polymer was still present, the particles were repeatedly washed with acetone followed by centrifugation (see the Experimental

Section). DLS measurements on PFCMA shell/PMMA core particles revealed an average hydrodynamic radius, R_h , of 110 nm (SD 4.1%) in water and 150 nm (SD 2.6%) in acetone. While TEM only gives the size and shape of dried particles under high vacuum, DLS measurements are useful in order to determine the hydrodynamic diameters of the particles in respective solvents. In this study, the swelling of core/shell particles in acetone is crucial for core removal. In order to verify the successful dissolution of the PMMA core, the supernatant was concentrated by distillation under reduced pressure and dissolved polymer is precipitated in methanol. ^1H NMR spectroscopy measurements both revealed the NMR signals for PMMA and the absence of ferrocene signals in the range of 4–5 ppm, evidencing that FcMA was successfully copolymerized into shell material. Furthermore, thermogravimetric analysis of core/shell particles clearly revealed two separate decomposition temperatures for PMMA and the PFCMA-containing copolymer. After removing the PMMA core, the decomposition at higher temperature predominated, as typical for metallopolymers, and percentage-wise more of nondecomposable iron oxide remained compared to the filled capsules (Figure S2, Supporting Information).^[48,49]

The hollow sphere character of obtained particles was proven by TEM and SEM measurements of corresponding dried dispersions (Figure 1B,D,E). While TEM images (Figure 1B,D) already pointed towards successful preparation of hollow spheres due to low electron contrast in the middle of depicted particles, SEM (Figure 1E) confirmed this fact by revealing donut- or bowl-shaped structures. This is a typical phenomenon for hollow-type particles under high vacuum.^[50,51] Furthermore, all investigations by electron microscopy evidenced a high monodispersity for the prepared metallopolymer hollow spheres.

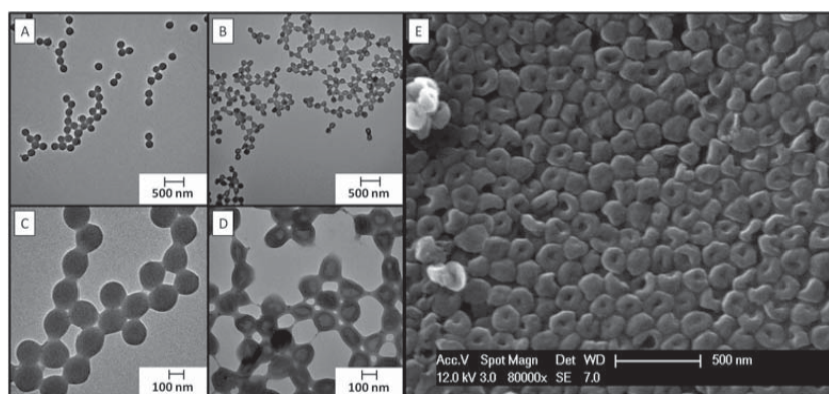


Figure 1. TEM images of A,C) compact core/shell particles and of B,D) hollow spheres after dissolving core particle. E) SEM image of hollow spheres. Scale bars correspond to A,B,E) 500 nm and to C,D) 100 nm.

3. Redox-Responsiveness of PFcMA Hollow Spheres

As already mentioned in the introduction, it is known that ferrocene-containing polymers are capable of reversibly changing their conformation due to the presence of oxidizing and reducing agents. In case of PFcMA-containing hollow spheres, the oxidation of ferrocene moieties was expected to induce an increased swelling in polar solvents, increasing the hydrodynamic diameter. For this purpose, PFcMA hollow spheres were dispersed in acetonitrile followed by treatment with iron(III)chloride (Figure 2, left).

As shown in Figure 2 (left), the addition of iron(III)-chloride led to a color change of PFcMA capsule dispersion from yellow to green. This phenomenon is reported and refers to the presence of ferrocenium. As can be concluded from this experiment, ferrocene moiety as part of the PFcMA shell is accessible for the oxidant. Moreover, the addition of ascorbic acid as reducing agent again induced a color change back to yellow. The change of hydrodynamic diameter of metallopolymer capsules dispersed in acetonitrile dispersion was investigated by DLS measurements. Results are shown in Figure 2 (right). In these DLS experiments, the swelling behavior of PFcMA capsules in the presence of iron(III)chloride and ascorbic acid was directly compared to the behavior of pure PMMA capsules under same conditions. This was done in order to show that the influence of swelling stemmed from the introduction of charges into the PFcMA-containing capsule and not from any salt addition effect. As can be concluded from the results, oxidation of PFcMA induced an increase of hydrodynamic diameter from ≈ 300 nm (SD 2.7%) to ≈ 380 nm (SD 2.9%). By the addition of ascorbic acid, shrinkage of the PFcMA capsules to ≈ 350 nm (SD 4.7%) was observed pointing towards a partial reversible reduction process. Incomplete size recovery of the capsules after addition of reducing agent and roughness variation after addition of oxidizing reagents may be explained due to hindered access of ascorbic acid to ferrocenium moieties and the presence of additional salts

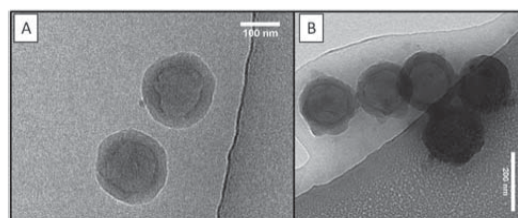


Figure 3. Cryo-TEM images of A) PFcMA capsules and B) oxidized PFcMA capsules (right).

inside the capsule wall. In contrast, there is no significant change in values for the hydrodynamic diameters of the pure PMMA capsules.

The properties of oxidized PFcMA capsules in water compared to capsules in reduced state were investigated by cryo-TEM. On this purpose, a dispersion of PFcMA-containing hollow spheres in acetone was transferred to water prior to and after the addition of iron(III)chloride as oxidizing agent. The cryogenic TEM results on oxidized and reduced PFcMA capsules are shown in Figure 3.

As appears from Figure 3, the diameters of measured hollow spheres in water were approximately the same for the few investigated particles with and without the addition of an oxidant. Compared to results on particle diameters (≈ 200 nm in TEM) as described above, approximately the same values were obtained for the few particles investigated by Cryo-TEM. Cryo-TEM investigations on PFcMA capsules pointed towards an increased roughness and tendency to aggregation for oxidized capsules. Moreover, the hollow-type architecture was proven to be stable after oxidation without any hint for shell degradation.

4. Catch-Release Capability of PFcMA Capsules

In regard to the use of prepared capsules for catch-release-systems, swollen capsules in acetone were loaded with malachite green as model molecule and then transferred into

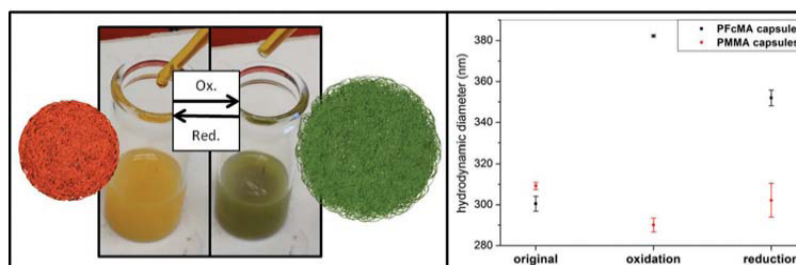
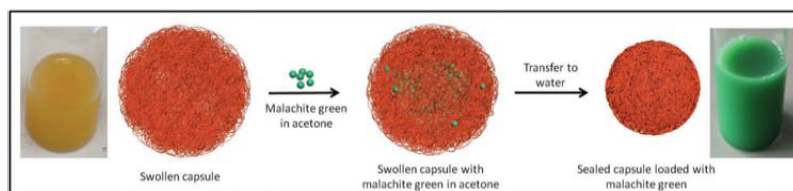


Figure 2. Photograph of PFcMA-capsule dispersion and schematic capsule oxidized due to iron(III)chloride addition (left). DLS measurements showing the redox-response of both, PMMA and PFcMA capsules in acetonitrile with iron(III) chloride as oxidant and ascorbic acid as reducing agent (right).



Scheme 2. Principle of catching malachite green in prepared capsules with photographs of initial and resulting dispersion. DLS measurements revealed average hydrodynamic diameter of 300 nm (SD 2.6%) for swollen capsules and 230 nm (SD 4.5%) for sealed capsules.

water containing 0.003 wt% sodium dodecylsulfate (SDS). Since PFCMA copolymer in the reduced state is nonpolar, the transfer to water is considered to seal the polymer shell network catching the model molecule (Scheme 2). It is worthy to mention that in the swollen state of investigated capsules (e.g., in acetone), linear PMMA chains featuring molar masses up to 170 kg mol^{-1} were able to migrate through the wall of the capsules.

Malachite green can conveniently be detected by UV/vis measurements, since its specific absorption maximum in water appears at 630 nm. So, the dissolved and adsorbed dye was removed by repeated centrifugation–dispersion cycles until the supernatant was colorless and UV/vis measurements did not show any significant signals in the range of 600–650 nm. Figure S3A (Supporting Information) shows corresponding photographs of the stable PFCMA capsule dispersions featuring a green color caused by the entrapped malachite green. By precipitating the loaded hollow particles, absence of any leaking evidences the sealed character (Figure S3B, Supporting Information). Release of the dye could be easily accomplished by swelling of the slightly crosslinked metallopolymer shell material. This was observed by increasing the ethanol content in a water/ethanol mixture added to the dispersion of metallopolymer capsules featuring the entrapped dye. Figure S3C (Supporting Information) shows the

supernatant and the sediment of solvent-treated dispersions after centrifugation. From these observations with naked eye, it can be concluded – as intuitively expected – that the higher the ethanol content was, the more malachite green was released from nanocapsules in the same time interval. Release of malachite green was also monitored by UV/vis spectroscopy measurements of the capsules dispersion (see Figure 4A). Although the samples were initially colored due to the trapped dye, absorbance increased when dye left the capsules. Determining the absorption coefficient of malachite green for respective water/ethanol mixture, the increase of absorbance was calculated to a release of $6.7 \text{ } \mu\text{mol}$ of malachite green per kg capsules after 5 h in ethanol/water with 2/5 volume to volume ratio (release profile is given as grey dots in Figure 4B). Noteworthy, the same experiment with the pristine core/shell particles instead of hollow spheres led to a ten times lower amount of released dye, evidencing that the cargo is additionally entrapped in the inner void of the capsules. Therefore, usage of hollow ferrocene-containing particles is advantageous compared to the filled particles.

To prove the oxidation-induced release of malachite green from PFCMA-containing nanocapsules, diluted dispersions of PMMA capsules and PFCMA capsules in an ethanol/water mixture (2/5 volume to volume ratio)

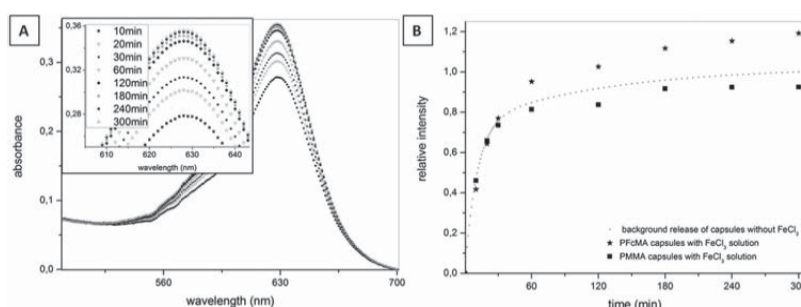


Figure 4. A) UV/vis spectra of PFCMA capsule dispersion during release experiment without FeCl_3 and B) the change of absorption maxima of malachite green plotted with elapsed time of release experiment with PMMA and PFCMA capsule dispersions in the presence (stars and squares) and absence (grey dots) of $2 \text{ } \mu\text{L}$ of a diluted FeCl_3 solution as oxidizing agent. Relative intensity is set to 1 for background release after 300 min.

were treated with varying amounts of iron(III)chloride to determine the effect of oxidation. In detail, 2 mL of the aqueous dispersions (0.05 wt%) were mixed in a UV/vis cuvette with 0.8 mL ethanol containing either 0, 2, 6, 20, or 60 μL of an iron(III)chloride solution in ethanol (6.1 mmol L^{-1}). Figure 4A exemplarily shows the time-dependent UV/vis measurements in the relevant range for the release of malachite green from PFcMA capsules without iron chloride. The dye-release from PMMA and PFcMA capsules in the presence and absence of iron chloride as obtained from UV/vis measurements is depicted in Figure 4B.

Both, PMMA capsules and PFcMA capsules revealed the same release profile for chosen ethanol/water mixture (grey dots in Figure 4B). With the addition of diluted iron(III)chloride solution in water, an increase of released dye from the PFcMA capsules was observed, while release from PMMA capsules was even slightly below the background release. This could be attributed to the decomposition of malachite green in the presence of the oxidizing agent.^[52] In Figure S4 (Supporting Information), the decomposition of malachite green in water, measured by UV/vis spectroscopy, is presented in dependence on time and concentration of iron(III)chloride. This phenomenon could also be observed by increasing the iron(III)chloride concentration for both samples, the PMMA and the PFcMA capsules, in the release experiments as depicted in Figure S5 (Supporting Information). The higher absorbance for PFcMA samples compared to identically treated PMMA samples (compare Table S1, Supporting Information) can be attributed to the consumption of oxidizing agent by the ferrocene moieties.

5. Conclusion

In conclusion, this work presents a synthesis strategy for the preparation of monodisperse nanocapsules by starved-feed emulsion polymerization and a subsequent extraction step. Nanocapsules prepared via this technique are variable in diameter, shell thickness, and shell composition whereas these parameters can be controlled by adjusting the amount and the composition of monomer feed. Particularly, the incorporation of stimuli-responsive monomers in capsules shell enables the fabrication of triggerable catch-release systems. On this purpose, the use of a ferrocene-containing monomer (FcMA) is used in starved-feed emulsion polymerization for the preparation of redox-responsive nanocapsules. Prepared core/shell particles and hollow spheres were characterized by DLS, electron microscopy (SEM, TEM), and thermogravimetric analysis in terms of particle size, size distribution, hollow sphere character, and composition.

The redox-responsiveness of PFcMA nanocapsules was evidenced via cryo-TEM and DLS measurements after the addition of iron(III)chloride as oxidant. In acetonitrile, oxidation led to a significant increase of hydrodynamic diameter. After dispersing in water, the oxidation of the capsules further induces an increase in surface roughness. Proving the suitability of prepared capsules for catch-release applications, exemplarily, malachite green was successfully trapped and the influence of an oxidizing agent on the release profile was monitored by UV/vis measurements of diluted dispersions.

Since the here presented preparation method of stimuli-responsive nanocapsules is expandable to various functional polymers and polymer compositions, this is a helpful tool for tailoring nanocontainers for instance in the fields of drug delivery and corrosion inhibition.

6. Experimental Section

6.1. Materials

MMA was purchased from Sigma Aldrich, ALMA from Evonik Röhm GmbH and Dowfax 2A1 from Dow Chemicals. The water soluble azoinitiator VA-086 was donated by Wako Chemicals GmbH. All other chemicals were purchased from VWR and Sigma-Aldrich and used as received if not otherwise mentioned. Prior to use in the emulsion polymerization, MMA was destabilized by extraction with 1 M sodium hydroxide solution, washing with water until the solution was neutral followed by drying over sodium sulfate. FcMA was synthesized according to the literature.^[49]

6.2. Instrumentation

TEM experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded using a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. SEM was performed on a Philips XL30 FEG at an operating voltage of 12 kV and thermogravimetric analysis (TGA) on a Mettler TGA1 from 30 to 700 °C with 10 K min^{-1} . For DLS measurements of the particle dispersions, a Nanophox photon crosscorrelation spectrometer (Sympatec) was used. The experiments were carried out at an angle of 90° at 25 °C. The autocorrelation functions were recorded and analyzed using the Sympatec WINDOX 5.9.0.2 program package. Hydrodynamic radii distributions were calculated using the cumulant fitting method.

Ultraviolet-visible spectra were recorded using a Varian Cary 50 SCAN UV/vis spectrometer. Cryogenic transmission electron microscopy (cryo)-TEM measurements were performed on a FEI Tecnai G² 20 cryo-Transmission Electron Microscope (Jena Center for Soft Matter) equipped with a 4k × 4k Eagle HS CCD and a 1k × 1k Olympus MegaView camera. Acceleration voltages were set to 120 kV. Samples were prepared on Quantifoil grids (3.5/1) after cleaning by argon plasma treatment for 120 s. 9.5 μL of the

solutions were blotted by using a Vitrobot Mark IV. Samples were plunge-frozen in liquid ethane and stored under nitrogen before being transferred to the microscope utilizing a Gatan transfer stage.

6.3. Synthesis of PFcMA-Containing Core/Shell Particles

Under nitrogen, a 250 mL flask equipped with stirrer and reflux condenser was filled at 75 °C with an ice cooled monomer emulsion consisting of 110 g deionized water, 1 g MMA, and 12.5 mg SDS. The polymerization was initiated immediately by adding 12.5 mg sodium bisulfite, 43.8 mg sodium peroxodisulfate, and 12.5 mg sodium bisulfite in this sequence. After 10 min, a monomer emulsion containing 18.75 g MMA, 50 mg SDS, 62.5 mg Dowfax 2A1, 50 mg KOH, and 22.50 g water was added continuously with a flow rate of 0.25 mL min⁻¹ and after the addition of monomer emulsion was completed, the mixture was stirred at 75 °C for additional 60 min. For particle shell formation, 20 g of the PMMA particle dispersion was added to a 100 mL flask equipped with stirrer and reflux condenser and heated to 88 °C. Then, 40 mg of VA-086 in 2 g water were added, followed by the continuous addition of an emulsion consisting of 1.2 g MMA, 0.54 g FcMA, 54 mg ALMA, 5.3 mg Dowfax 2A1, and 2.45 g water with a flow rate of 50 µL min⁻¹. Obtained dispersion of core-shell particles was stirred for additional 60 min and then cooled down to room temperature. For PMMA capsules, FcMA was substituted by MMA.

6.4. Preparation and Loading of Nanocapsules

For removing the core of core/shell particles, the particles were dispersed in an excess of acetone and stirred for at least 24 h. Dissolved PMMA was removed by three times centrifugation for 15 min at 10,000 rpm and redispersion of sediment. Then, a concentrated solution of malachite green in acetone was added to dispersed nanocapsules and stirred overnight. Due to the slow addition of swollen capsules to an excess of 0.003% aqueous SDS solution, the capsules were sealed and excess of malachite green was removed by centrifugation.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements: The authors want to thank Wako Chemicals GmbH for donating the VA-086 initiator. Further acknowledgements apply to Dr. Christina Lederle and Steffen Vowinkel for DLS and TGA measurements and the authors thank Prof. M. Biesalski and his group (Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry Department, TU Darmstadt) for analytical support. This work has been financially supported in the frame of the LOEWE project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts. The TEM facilities at the FSU Jena were funded by DFG (German Research Foundation) and EFRE (European Fund for Regional Development).

Received: June 6, 2016; Revised: July 1, 2016; Published online: ; DOI: 10.1002/marc.201600338

Keywords: colloids; emulsion polymerizations; ferrocenes; nanocapsules; release; stimuli-responsive polymers

- [1] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Iuzinov, S. Minko, *Nature* **2010**, *9*, 101.
- [2] F. Liu, M. W. Urban, *Progr. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 3.
- [3] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Progr. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 278.
- [4] A. E. Smith, X. Xu, C. L. McCormick, *Progr. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 45.
- [5] F. H. Schacher, P. A. Ruper, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898.
- [6] J. Hu, H. Meng, G. Li, S. I. Ibekwe, *Smart Mater. Struct.* **2012**, *21*, 053001.
- [7] J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 731.
- [8] M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz, V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1037.
- [9] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309.
- [10] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromol. Rap. Commun.* **2014**, *35*, 1852.
- [11] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1129.
- [12] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, K. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9042.
- [13] J. Song, D. Jariczewski, Y. Ma, L. van Ingen, C. Ee Sim, Q. Goh, J. Xu, G. J. Vancso, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2477.
- [14] X. Feng, X. Sui, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7865.
- [15] K. Zhang, X. Feng, X. Sui, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13789.
- [16] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2004**.
- [17] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176.
- [18] A. S. Abd-El-Aziz, E. A. Strohm, *Polymer* **2012**, *53*, 4879.
- [19] M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 699.
- [20] A. S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor, N. Etkin, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 513.
- [21] S. M. Beladi-Mousavi, S. Sadaf, I. Walder, M. Gallei, C. Rüttiger, S. Eigler, C. E. Halbig, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600108.
- [22] Y. Yan, J. Zhang, L. Ren, C. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, DOI: 10.1039/c6cs00026f.
- [23] M. I. Giannotti, H. Iv, Y. Ma, M. P. Steenvoorden, A. R. Overweg, M. Roerdink, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, *15*, 527.
- [24] Y. Ma, W.-F. Dong, M. A. Hempenius, H. Möhwald, G. J. Vancso, *Nat. Mat.* **2006**, *5*, 724.
- [25] M. A. Hempenius, C. Cirmi, F. L. Savio, J. Song, G. J. Vancso, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 772.
- [26] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* **2013**, *32*, 5873.

- [27] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1591.
- [28] J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Rehahn, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4255.
- [29] C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, *Polymer* **2016**, *98*, 429.
- [30] B. V. K. I. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 708.
- [31] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Mannes, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 943.
- [32] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583.
- [33] C. E. Mora-Huertas, H. Fessi, A. Elaissari, *Int. J. Pharm.* **2010**, *385*, 113.
- [34] V. Marturano, P. Cerruti, C. Carfagna, M. Giamberini, B. Tytkowski, V. Ambrogio, *Polymer* **2015**, *70*, 222.
- [35] A. L. Becker, A. P. Johnston, F. Caruso, *Small* **2010**, *6*, 1836.
- [36] A. P. Esser-Kahn, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, I. S. Moore, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5539.
- [37] A. Musyanovych, K. Landfester, *Macromol. Biosci.* **2014**, *14*, 458.
- [38] S. Mura, J. Nicolas, P. Couvreur, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 991.
- [39] L. P. Lv, Y. Zhao, N. Vilbrandt, M. Gallei, A. Vimalanandan, M. Rohwerder, K. Landfester, D. Crespy, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14198.
- [40] Y. Zhao, L.-P. Lv, S. Jiang, K. Landfester, D. Crespy, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4197.
- [41] K. N. Power-Billard, R. J. Spontak, I. Mannes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1260.
- [42] R. H. Staff, M. Gallei, K. Landfester, D. Crespy, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4876.
- [43] S. Behzadi, M. Gallei, J. Elbert, M. Appold, G. Glasser, K. Landfester, D. Crespy, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3434.
- [44] K. Zhang, L. Zheng, X. Zhang, X. Chen, B. Yang, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *277*, 145.
- [45] M.-H. Li, P. Keller, *Soft Matter* **2009**, *5*, 927.
- [46] D. Klinger, K. Landfester, *Polymer* **2012**, *53*, 5209.
- [47] S. Sajjadi, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *445*, 174.
- [48] D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu, M. Gallei, *Langmuir* **2014**, *30*, 1204.
- [49] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970.
- [50] S. Hyuk Im, U. Jeong, Y. Xia, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 671.
- [51] D. S. Achilleos, T. A. Hatton, M. Vamvakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5726.
- [52] A. C. Bhasikuttan, A. V. Sapre, L. V. Shastri, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1995**, *90*, 177.

Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69469 Weinheim, Germany, 2016.



Supporting Information

for *Macromol. Rapid Commun.*, DOI: 10.1002/marc.201600338

Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for
Redox-Controlled Release

Daniel Scheid, Moritz von der L  he, and Markus Gallei*

Supporting Information for

Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for Redox-Controlled Release

Daniel Scheid, Moritz von der Lühe, and Markus Gallei*

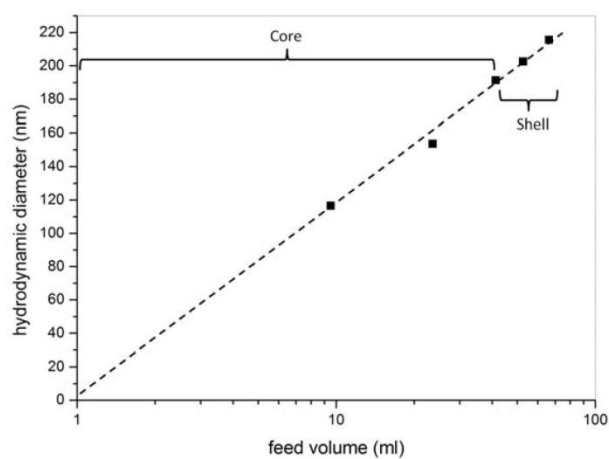


Figure S1. Monitoring of continuous particle growth during sequential starved-feed emulsion polymerization by DLS measurements.

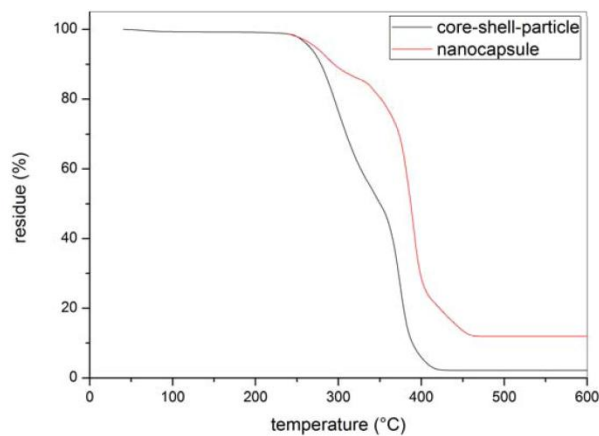


Figure S2: Thermogravimetric analysis of PFcMA containing core/shell particles and hollow spheres under air.

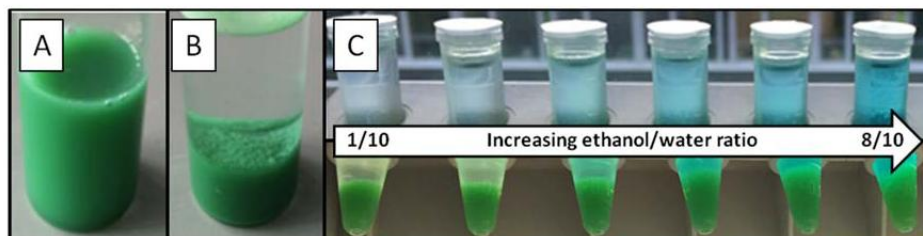


Figure S3. Photographs of dispersion (A) and precipitate (B) of malachite green loaded PFeMA capsules in water, proving the sealing. Photographs of supernatant and precipitate after centrifugation of named capsule dispersion treated with different ethanol/water ratios (C).

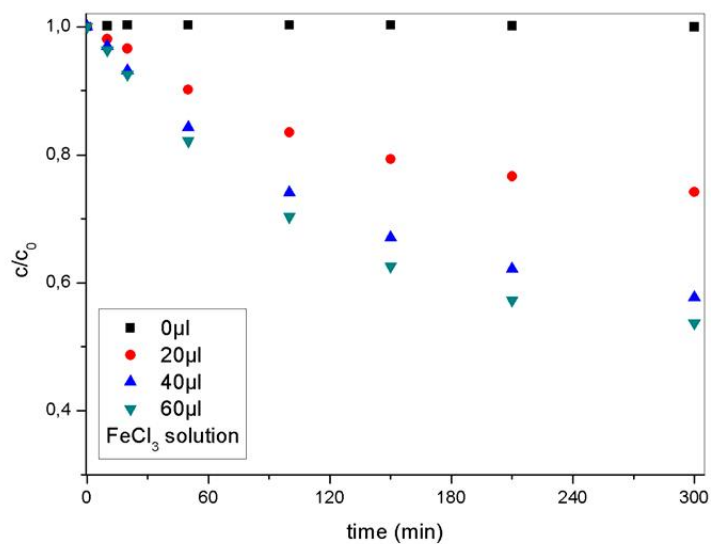


Figure S4. Conversion of malachite green in presence of varied FeCl_3 -concentration, measured via UV/Vis spectroscopy.

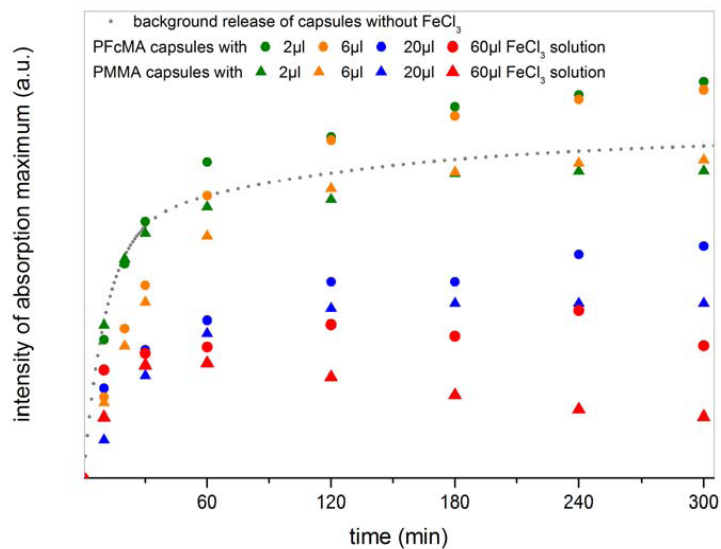


Figure S5. Release of malachite green from PMMA and PFcMA capsules with different iron(III)chloride concentrations monitored by UV/Vis measurements.

Table S1. Detected malachite green concentration in dispersions of PFcMA and PMMA capsule in release experiments after 5h with varied FeCl_3 concentration in relation to background release (data from Figure S5).

	2µL	6µL	20µL	60µL
PFcMA capsules	119%	117%	70%	34%
PMMA capsules	92%	95%	53%	16%

7.3 Single-Source Präkursor und magnetische Nanorasseln mittels Emulsionspolymerisation

Submikroskopische magnetische Partikel mit SiO₂-Schale sind grundsätzlich im Bereich der Magnetoseparation zur Aufreinigung von Produkten oder der Rückgewinnung wertvoller Katalysatoren von Interesse (vgl. Abschnitt 4.3.2). Sind die magnetischen Partikel zudem monodispers, eignen sie sich weiterhin zum Aufbau magnetisch-responsiver photonischer Strukturen, deren Strukturfarben durch ein Magnetfeld entstehen oder beeinflusst werden können. Es gibt einige literaturbekannte Methoden zur Herstellung magnetischer Partikel mit SiO₂-Schale im submikroskopischen Größenbereich. Diese führen jedoch oft zu breiten Größenverteilungen, sodass die Partikel nicht zur Ausbildung photonischer Materialien geeignet sind, oder die Methoden sind präparativ aufwendig und schwer hoch zu skalieren.

In diesem Abschnitt wird beschrieben wie die Verwendung von FcMA in der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation genutzt werden kann, um monodisperse Polymer/SiO₂-Kern-Schale-Hybridpartikel in Kombination mit einem modifizierten Stöber-Verfahren herzustellen, wobei das eisenhaltige Polymer als präkeramische Komponente für die Umsetzung zu magnetischen kolloiden dient. Die hohe Akkuratessse des gleichmäßigen Partikelwachstums über Polymerisations- und Sol-Gel-Verfahren lässt vermuten, dass diese Methode für den Aufbau magnetisch-responsiver Opalstrukturen geeignet ist. Das kontrollierte Partikelwachstum wurde über dynamische Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie überwacht und die thermische Umsetzung des präkeramischen Polymers in magnetische Spezies konnte anhand von thermogravimetrischen und Röntgenstreuungsmethoden nachgewiesen werden, wobei es sich um eine Zusammensetzung aus Magnetit, Maghemit und Hämatit handelt.

Weiterhin war es möglich die magnetischen Kolloide mit SiO₂-Schale erneut durch semikontinuierliche Saat-Emulsionspolymerisation mit einer Polymerschale und anschließend über einen modifizierten Stöberprozess mit einer weiteren SiO₂-Schale zu umgeben. Nach Entfernen der polymeren Zwischenschicht erhält man Hohlpartikel, in deren Hohlraum sich eine magnetisch ansprechbare Kugel befindet, sogenannte Yolk/Shell-Partikel. Die Entwicklung dieser Synthese ist ein vielversprechender Schritt in die Richtung der von Ruhl et al. postulierten magnetisch schaltbaren Doppelinversopale zum Öffnen und Schließen vollständiger photonischer Bandlücken.^[44]

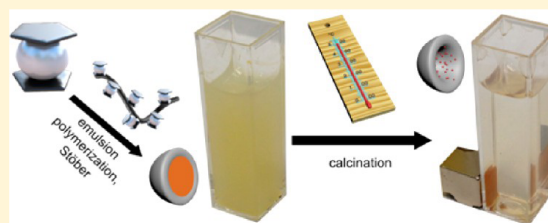
Der folgende Artikel wurde unter dem Titel “Single-Source Magnetic Nanorattles By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols“ in *Langmuir*, **2014**, 30, 1204-1209 veröffentlicht und mit Genehmigung von “American Chemical Society” übernommen.

Single-Source Magnetic Nanorattles By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols

Daniel Scheid,[†] Gennady Cherkashinin,[‡] Emanuel Ionescu,[§] and Markus Gallei^{*,†}[†]Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany[‡]Materials Science Department, Technische Universität Darmstadt, Surface Science Division, Jovanka-Bontschits-Str. 2, D-64287 Darmstadt, Germany[§]Materials Science Department, Technische Universität Darmstadt, Dispersive Solids Division, Jovanka-Bontschits-Str. 2, D-64287 Darmstadt, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: A novel strategy to achieve easily scalable magneto-responsive nanoceramics with core/shell and nanorattle-type or yolk/shell architectures based on a ferrocene-containing polymer precursor is described. Monodisperse nanorattle-type magnetic particles are obtained by using convenient semicontinuous emulsion polymerization and Stöber process protocols followed by thermal treatment. The particles are characterized by TGA, TEM, WAXS, DLS, XPS, and Raman spectroscopy. Herein, established synthetic protocols widen opportunities for the convenient bottom-up strategies of various ferrocene-precursor-based spherical architectures for advanced ceramics with potential applications within fields of sensing and stimuli-responsive nanophotonics.



INTRODUCTION

Magnetic nanoparticles with various architectures attracted enormous attention due to their broad range of applications within the fields of drug-delivery, (bio)catalysis, magnetic recording and sensing, and stimuli-responsive photonic crystals.^{1–3} Recent advances in magneto-responsive materials have been reviewed by Reddy et al.⁴ The magnetic field as an external stimulus has the advantage to be fast, noninvasive, and precisely controllable.⁵ Responsive colloidal particles with well-defined core-shell structures demand great skill to precisely control the colloidal stability in order to use these novel materials for efficient sensing applications.^{6,7}

In general, for the preparation of magnetic (core)particles, different routes were applied (e.g., gas-phase deposition, oxidation methods, chemical coprecipitation, sol-gel chemistry, or hydrothermal methods).⁴ Synthetic methods to construct both responsive form-anisotropic particles^{8–11} or core/shell structures with moveable magnetic cores to create novel photonic band gap materials have been intensely investigated.^{6,12} For example, Camargo et al. prepared nanorattle-type particles, also referred to as yolk/shell particles,¹³ for external manipulation.³ Also ferrocene was investigated as a feasible precursor by several groups for the preparation of magnetic nanoparticles.^{14–17} High ceramic yields after pyrolysis could be obtained by using ferrocene-containing polymers as ceramic precursors. Especially polymers, which can be prepared by ring-opening polymerization of strained *ansa*-ferrocenophanes, attracted enormous attention for the preparation of well-structured nanosized ceramics.^{18–21} Hyperbranched poly-

(ferrocenylene)s were studied for a pyrolytic transformation into magnetic ceramics.²² Tang and co-workers investigated the self-assembly and their template synthesis of triblock copolymers featuring a poly[2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate] (PFcMA) block to yield ordered iron oxides.²³

Very recently, we succeeded in conversion of dense PFcMA brushes attached on organic particles into iron oxides. Additionally, these studies showed that it is possible to polymerize the FcMA monomer up to 100 kg mol⁻¹ by using atom transfer radical polymerization (ATRP) protocols.^{24,25} On the other hand, the development of an emulsion polymerization protocol for the FcMA monomer would enable a more convenient preparation of various particle architectures. Two decades ago, Sakurai et al. reported first attempts for the emulsion polymerization of vinylic and methacrylic electron-rich ferrocene monomers.²⁶ By contrast, ferrocene monomers featuring an electron withdrawing group, like FcMA, were capable of being statistically polymerized with, for example, methyl methacrylate as a monomer yielding high molar masses.²⁷

Herein, we report a novel and convenient emulsion polymerization protocol for the ferrocene-containing monomer FcMA with methyl methacrylate as a comonomer. Monodisperse particles could be obtained with adjustable diameters in the range of 80–200 nm. The particle dispersion derived

Received: November 6, 2013

Revised: January 6, 2014

Published: January 23, 2014

Scheme 1. Stepwise Preparation by Using Emulsion Polymerization and Stöber Protocols Followed by Thermal Treatment for the Preparation of Monodisperse Magneto-Responsive Nanorattles (Refer to Text)

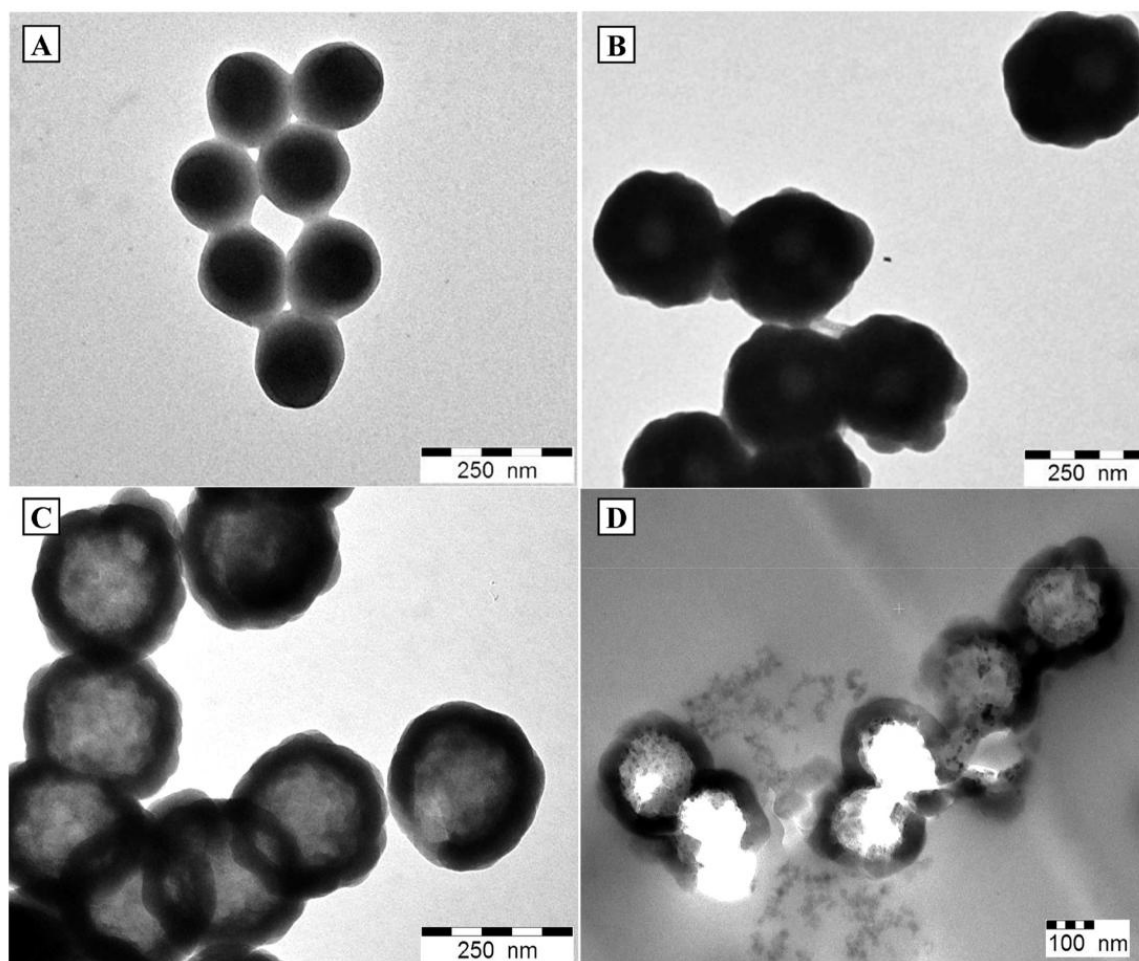
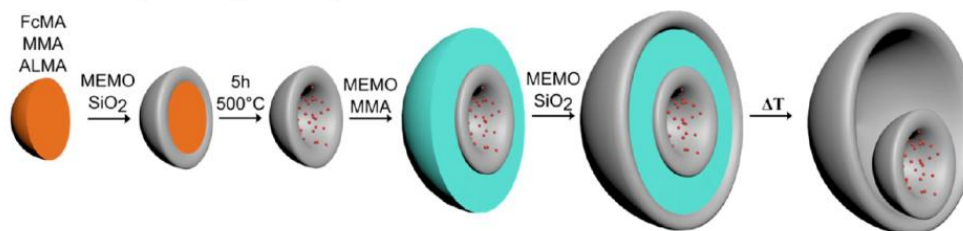


Figure 1. TEM images of PFcMA-containing (A) core particles, (B) core/silica shell particles, (C) magnetic responsive hollow spheres after thermal treatment, and (D) ultrathin section magnetic hollow spheres cut in an epoxy resin.

from the emulsion polymerization was successfully transferred into a Stöber process to produce a dense silica shell. Thermal treatment of the core shell particles was done for the preparation of novel nanorattle-type ceramics, featuring a magnetic core based on a single source ferrocene-polymer precursor. This method seems to be a general and feasible tool for the preparation of magnetic nanorattles based on ferrocene-containing polymers and to the best of our knowledge this route has not been reported before.

Bottom-Up Fabrication of Functional Core/Shell Particles. The stepwise generation of the magnetic nanorattles is illustrated in Scheme 1. The corresponding particles were synthesized according to convenient emulsion polymerization

protocols and a modified Stöber process as described in the Experimental Section (see Supporting Information).

In the first step, well-defined poly(methyl methacrylate) (PMMA) seed particles were generated prior to the starved feed addition of an emulsion consisting of FcMA, MMA, and allyl methacrylate (ALMA). Therefore, sodium dodecyl sulfate (SDS) was used as a surfactant, while a mixture of sodium disulfite and sodium persulfate was used as initiators. The desired growth state of the FcMA-containing latex particles was followed by analyzing withdrawn aliquots of the batch emulsion polymerization using DLS measurements. After formation of the PFcMA-containing core particles, an intermediary layer, including 3-methacryloxy propyltrimethoxysilane (MEMO) as

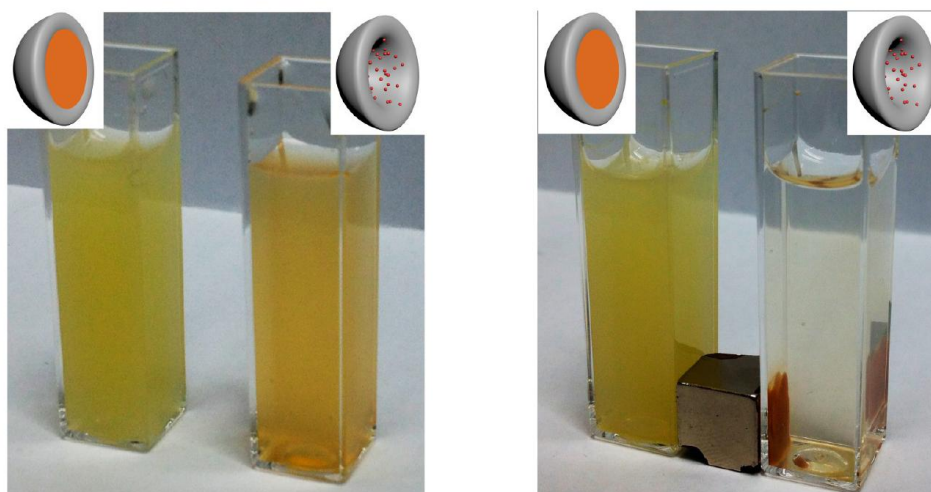


Figure 2. Dispersions of the ferrocene-containing polymer particle precursor (left cuvettes) and magnetic core/silica shell particles in water (right cuvettes). The right image shows the magnetic response of the thermally treated nanoparticles.

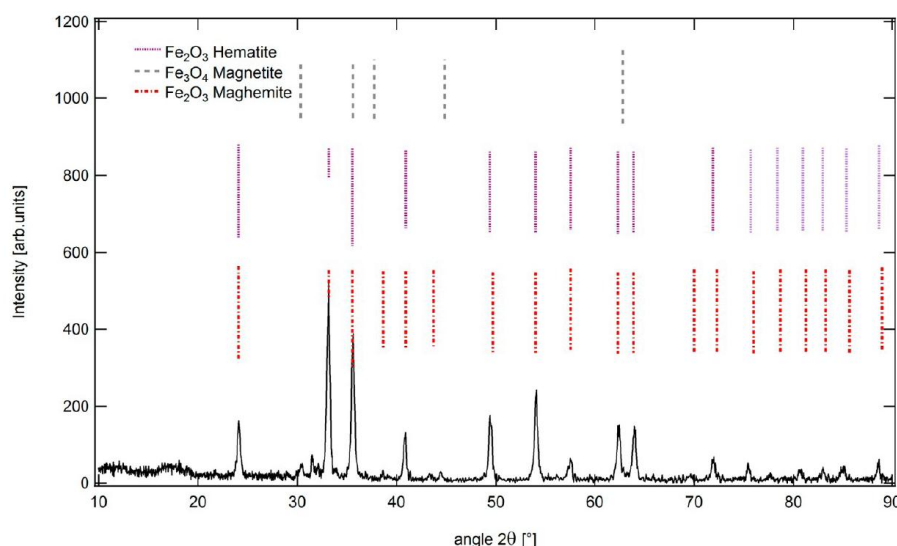


Figure 3. WAXS pattern of ceramized ferrocene-containing particles, which were treated thermally at 500 °C for 5 h yielding different types of iron oxides.

a functional monomer, was added in the starved feed mode. The resulting latex could be introduced in a Stöber process to form a SiO_2 shell by the reaction of tetraethoxysilane (TEOS) in alkaline ethanol (see Experimental Section). The successful generation of the particle formation was followed by dynamic light scattering (DLS) measurements (Figure S1 of the Supporting Information), evidencing an increase of the particle diameter after each synthesis step. The DLS measurements of the core/shell particles can be repeatedly carried out after drying and redispersing the nanoparticles in water. The hydrodynamic diameter of the PFcMA-core particles could be determined to be 189 nm, while the MEMO-functionalized particles revealed a diameter of about 248 nm in water. The ferrocene-containing core/shell particles were additionally investigated by using TEM measurements (Figure 1, panels A and B).

Preparation and Characterization of PFcMA-Derived Core/Shell Ceramics. For the ceramization of the ferrocene-containing core/silica shell particles, the coagulated and dried

particles were heated at 500 °C in an oven for 5 h. The magnetic particles were investigated by using TEM (Figure 1C). The images pointed to a successful ceramization reaction. To ensure that hollow spheres were on hand, additional ultrathin sections of the particles embedded in an epoxy resin were prepared for TEM investigations. The TEM images (Figure 1D) clearly show a dense shell and hollow particles. Due to the floating of the ultrathin films in a mixture of dimethyl sulfoxide and water during TEM sample preparation, no magnetic core particles were visible in the images. The thermally treated particles revealed a clear magnetic response to a commercial magnet compared to the polymer particle precursors (Figure 2).

To determine the ceramic yield of both the core particles and the nanorattle-type particle precursor, TGA was performed (Figure S2 of the Supporting Information). The residue of the PFcMA-containing core particles was determined to be 6.2 wt %. On the basis of the assumption that the particle composition is according to the composition of monomer mixture and if the

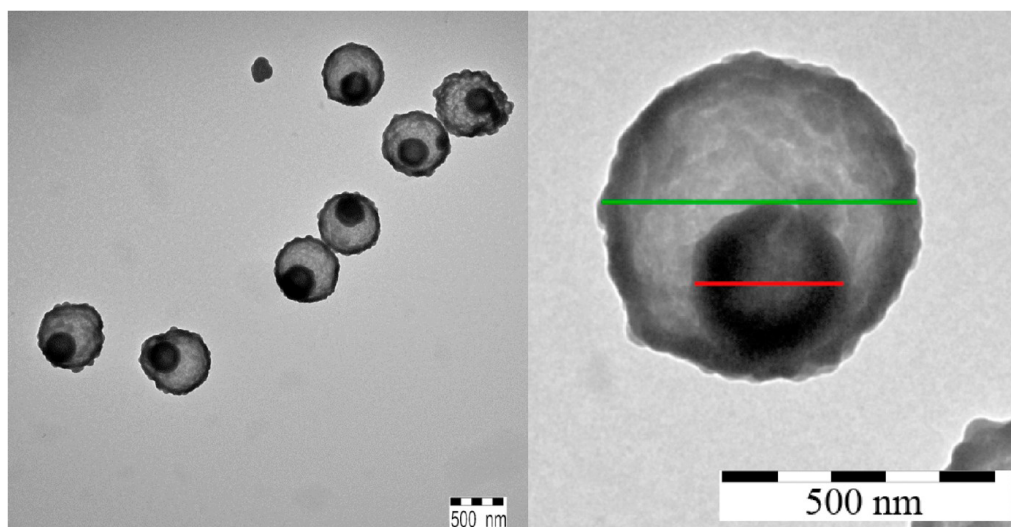


Figure 4. TEM images of magnetic nanorattle-type particles. The red and green scale bars correspond to the magnetic core particle (275 nm) and the outer shell of the nanorattle (570 nm).

ferrocene-containing polymer is completely converted to Fe_2O_3 , the stoichiometry would lead to a residue of 6.8 wt %, which is in excellent agreement with the determined experimental results. To prove the monodispersity of the particles without significant agglomeration, again DLS measurements were carried out after ceramization of the corresponding samples (Figure S3 of the Supporting Information). The average hydrodynamic diameter of the silica shell magnetic core particles was determined to be 347 nm in water. The ceramic nanoparticles were measured by DLS without using any filter, proving the absence of significant agglomeration phenomena. These first results give rise to the feasibility of herein prepared magnetic particles for proposed optical application after colloidal crystallization, which will be part of ongoing work.

Wide-angle X-ray scattering (WAXS) measurements were carried out to determine the composition of the ceramic core particles after thermal treatment at 500 °C for 5 h. The corresponding WAXS pattern is given in Figure 3. The signals can be assigned to different iron oxides, while the intensity of the corresponding signals led to a sample composition of 85.7% hematite, 9.2% magnetite, and 5.1% maghemite, similar to previously reported results for ceramized PFcMA brushes.²⁴ A more detailed WAXS pattern with assigned signals is given in Figure S4 of the Supporting Information.

It is known that common iron oxide precursors [e.g. goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)] yield metastable maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) at moderate temperatures (<300 °C) and that a phase transition to the thermodynamically favored hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) occurs at around 300 °C.^{28,29} Hence, the herein presented WAXS results are in agreement with expectations, yielding predominantly hematite after thermal treatment of the particles. Further improvements for the PFcMA-containing particle annealing protocols by varying oxygen pressure are currently under investigation to increase the content of the more interesting maghemite.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the ceramized PFcMA-containing core particles was applied to study the oxidation state of iron. The high-resolution Fe2p spectrum of a Fe_xO_y powder material is given in Figure S5 (top) of the Supporting Information. The well-defined Fe2p photoelectron

emissions at the binding energies of ~ 711.2 eV and ~ 724.9 eV are due to the spin–orbit splitting of the Fe2p photoelectron spectrum. The satellite structure, S, with the energy distance of $\Delta E_{\text{Fe2p},S} = 8.1$ eV from the main Fe2p_{3/2} photoelectron line and binding energies of the Fe2p photoelectron emission indicate a Fe^{3+} oxidation state, which is characteristic for hematite type structure of the iron oxide^{30,31} and is in agreement with our WAXS measurements.

The iron oxide-based particles obtained upon thermal conversion of the PFcMA-containing core particles were investigated by means of Raman spectroscopy. The Raman spectrum of the sample (see Figure S6 of the Supporting Information) indicates the presence of both hematite and maghemite, which were identified also by means of WAXS.

Preparation and Characterization of Polymer-Derived Nanorattle-Type Ceramics. To prepare magnetic nanorattles, the hollow spheres were transduced in an emulsion polymerization and a subsequent Stöber process. Therefore, the core/shell particles were redispersed in alkaline ethanol and treated with MEMO to enable the emulsion polymerization after solvent change under reduced pressure. Polymerization of MMA and SiO_2 encapsulation were carried out by applying the analogous protocols for the inner core shell formation. Finally, the PMMA layer was removed upon thermal treatment of the obtained multi shell particles at 500 °C to achieve magneto-responsive nanorattles. TEM images (Figure 4) clearly reveal the successful preparation of nanorattle-type core/shell particles after ceramization. As shown by the TGA (Figure S2 of the Supporting Information), the conversion of the precursors into silica shell nanorattles occurred in several mass loss steps (first mass loss being related to release of 4.3 wt % water), with an overall ceramic yield of 69.4 wt %. (Figure S2 of the Supporting Information). The XPS survey spectrum of the silica-shell magnetic nanorattles is plotted in Figure S5 of the Supporting Information (bottom), showing only the corresponding signals for oxygen and silicon, since the thickness of the core/shell structure is large with respect to the analysis depth of XPS ($d \leq 10$ nm). The nanorattle-type particles revealed a value of 542 nm as determined by using DLS measurements (Figure S3 of the Supporting Information). The

ceramic nanorattles were measured by DLS after redispersing in water (sonication) without using any filter, proving the absence of significant agglomeration phenomena of the particle dispersion.

CONCLUSION

In conclusion, this work demonstrates the successful emulsion polymerization of 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) with methyl methacrylate (MMA) as comonomer leading to uniform ferrocene-containing particles. The advantages to use FcMA as a monomer can be summarized as follows: (i) the consumption of FcMA monomer proved to be quantitative for every reaction and (ii) the novel particles can easily be transduced in a Stöber process to form core/shell particles as feasible single-source magnetic ceramic precursors. Herein established protocols for the emulsion polymerization and the Stöber process can be applied repeatedly. After thermal treatment, nanorattles featuring a magnetic iron oxide core could be prepared. Characterization of the ceramic core and nanorattle-type particles was carried out by using DLS, WAXS, XPS, TGA, and Raman spectroscopy. In the above manners, the novel protocols widen the synthetic tool kit for convenient build-up strategies of various ferrocene-based polymeric precursor particle architectures for advanced ceramics after thermal treatment with potential applications in fields of sensing and stimuli-responsive nanophotonics. Further research toward achieving these goals is underway.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Additional data, instrumentation setup, general experimental data and reagents, synthesis of PFcMA-containing core particles, synthesis of core/silica shell particles, thermal treatment protocols, synthesis of the nanorattle-type precursors, DLS measurements, TGA, WAXS pattern with signal assignment, XPS and Raman spectroscopy data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control) for ongoing financial support of this work. We thank Haiko Didzoleit and Jia Yuan for performing WAXS and Raman spectroscopy measurements.

REFERENCES

- (1) Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. V.; Muller, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2110.
- (2) Shubayev, V. I.; Pisanic, T. R., 2nd; Jin, S. Magnetic nanoparticles for theragnostics. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2009**, *61*, 467–477.
- (3) Camargo, P. H. C.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. Colloidal building blocks with potential for magnetically configurable photonic crystals. *Soft Matter* **2007**, *3*, 1215–1222.
- (4) Reddy, L. H.; Arias, J. L.; Nicolas, J.; Couvreur, P. Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5818–5878.
- (5) Ge, J.; Lee, H.; He, L.; Kim, J.; Lu, Z.; Kim, H.; Goebel, J.; Kwon, S.; Yin, Y. Magnetochromatic microspheres: Rotating photonic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15687–15694.
- (6) Okada, A.; Nagao, D.; Ueno, T.; Ishii, H.; Konno, M. Colloidal polarization of yolk/shell particles by reconfiguration of inner cores responsive to an external magnetic field. *Langmuir* **2013**, *29*, 9004–9009.
- (7) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M. Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318.
- (8) Schäfer, C. G.; Smolin, D. A.; Hellmann, G. P.; Gallei, M. Fully reversible shape transition of soft spheres in elastomeric polymer opal films. *Langmuir* **2013**, *29*, 11275–11283.
- (9) Champion, J. A.; Katare, Y. K.; Mitragotri, S. Making polymeric micro- and nanoparticles of complex shapes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 11901–11904.
- (10) Shen, S.; Gu, T.; Mao, D.; Xiao, X.; Yuan, P.; Yu, M.; Xia, L.; Ji, Q.; Meng, L.; Song, W.; Yu, C.; Lu, G. Synthesis of nonspherical mesoporous silica ellipsoids with tunable aspect ratios for magnetic assisted assembly and gene delivery. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 230–235.
- (11) Ding, T.; Song, K.; Clays, K.; Tung, C.-H. Fabrication of 3D photonic crystals of ellipsoids: Convective self-assembly in magnetic field. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1936–1940.
- (12) Demirörs, A. F.; Blaaderen, A. v.; Imhof, A. Synthesis of eccentric titania-silica core-shell and composite particles. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 979–984.
- (13) Liang, X.; Li, J.; Joo, J. B.; Gutierrez, A.; Tillegat, A.; Lee, L.; Yin, Y.; Zaera, F. Diffusion through the shells of yolk-shell and core-shell nanostructures in the liquid phase. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8034–8036.
- (14) Park, K. C.; Wang, F.; Morimoto, S.; Fujishige, M.; Morisako, A.; Liu, X.; Kim, Y. J.; Jung, Y. C.; Jang, I. Y.; Endo, M. One-pot synthesis of iron oxide-carbon core-shell particles in supercritical water. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 1443–1450.
- (15) Bhalerao, G. M.; Sinha, A. K.; Srivastava, H.; Srivastava, A. K. Synthesis and studies of growth kinetics of monodispersed iron oxide nanoparticles using ferrocene as novel precursor. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2009**, *95*, 373–380.
- (16) Bhattacharjee, A.; Rooy, A.; Roy, M.; Kusz, J.; Gülich, P. Solventless synthesis of hematite nanoparticles using ferrocene. *J. Mater. Sci.* **2012**, *48*, 2961–2968.
- (17) Amara, D.; Margel, S. Solventless thermal decomposition of ferrocene as a new approach for the synthesis of porous superparamagnetic and ferromagnetic composite microspheres of narrow size distribution. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15764–15772.
- (18) Thomas, K. R.; Ionescu, A.; Gwyther, J.; Manners, I.; Barnes, C. H. W.; Steiner, U.; Sivaniah, E. Magnetic properties of ceramics from the pyrolysis of metallocene-based polymers doped with palladium. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 073904.
- (19) Cao, L.; Massey, J. A.; Winnik, M. A.; Manners, I.; Riethmüller, S.; Banhart, F.; Spatz, J. P.; Möller, M. Reactive ion etching of cylindrical polyferrocenylsilane block copolymer micelles: Fabrication of ceramic nanolines on semiconducting substrates. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 271–276.
- (20) Clendenning, S. B.; Han, S.; Coombs, N.; Paquet, C.; Rayat, M. S.; Grozea, D.; Brodersen, P. M.; Sodhi, R. N. S.; Yip, C. M.; Lu, Z.-H.; Manners, I. Magnetic Ceramic Films from a Metallopolymer Resist Using Reactive Ion Etching in a Secondary Magnetic Field. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 291–296.
- (21) Temple, K.; Kulbaba, K.; Power-Billard, K. N.; Manners, I.; Leach, K. A.; Xu, T.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. Spontaneous vertical ordering and pyrolytic formation of nanoscopic ceramic patterns from poly(styrene-*b*-ferrocenylsilane). *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 297–300.
- (22) Häußler, M.; Sun, Q.; Xu, K.; Lam, J. W. Y.; Dong, H.; Tang, B. Z. Hyperbranched poly(ferrocenylene)s containing groups 14 and 15 elements: Syntheses, optical and thermal properties, and pyrolytic

transformations into nanostructured magnetoceramics. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, *15* (1), 67–81.

(23) Hardy, C. G.; Ren, L.; Ma, S.; Tang, C. Self-assembly of well-defined ferrocene triblock copolymers and their template synthesis of ordered iron oxide nanoparticles. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4373–4375.

(24) Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Redox-responsive polymer brushes grafted from polystyrene nanoparticles by means of surface initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970–8981.

(25) Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunsen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Ferrocene polymers for switchable surface wettability. *Organometallics* **2013**, *32*, 5873–5878.

(26) Sakurai, H.; Tamai, H.; Nishiyama, F.; Yasuda, H. Preparation of fine polymer particles containing metallocene derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54*, 1019–1026.

(27) Droulia, M.; Anastasaki, A.; Rokotas, A.; Pitsikalis, M.; Paraskevopoulou, P. Statistical copolymers of methyl methacrylate and 2-methacryloyloxyethyl ferrocenecarboxylate: Monomer reactivity ratios, thermal and electrochemical properties. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3080–3089.

(28) Schimanke, G.; Martin, M. In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *Solid State Ionics* **2000**, *136–137*, 1235–1240.

(29) Thiebeau, R. J.; Brown, C. W.; Heidersback, R. H. Raman spectra of possible corrosion products of iron. *Appl. Spectrosc.* **1978**, *32*, 532–535.

(30) Muhler, M.; Schlögl, R.; Ertl, G. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene 2. Surface chemistry of the active phase. *J. Catal.* **1992**, *138*, 413–444.

(31) Tahir, A. A.; Wijayantha, K. G. U.; Yarahmadi, S. S.; Mazhar, M.; McKee, V. Nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films for photoelectrochemical hydrogen generation. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3763–3772.

Supporting Information for

Single-Source Magnetic Nanorattles

By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols

Daniel Scheid¹, Gennady Cherkashin², Emanuel Ionescu² and Markus Gallei^{1,}*

¹Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt,
Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany

²Materials Science Department, Technische Universität Darmstadt, Jovanka-Bontschits-Str. 2, D-64287
Darmstadt, Germany

Corresponding author: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de

Experimental

Instrumentation. Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a Zeiss EM10 with an operating voltage of 60 kV. For investigation of the single particles, the diluted dispersions were drop-casted on carbon-coated copper grids (Plano GmbH, Germany) and dried at room temperature. For the preparation of ultrathin sections, the magnetic core/shell particles were embedded in an epoxy resin (UHU endfest) and cut into slices of 50-70 nm using an ultramicrotome Ultracut UTC (Leica) equipped with a diamond knife. TEM images were recorded with a slow-scan CCD camera TRS (Tröndle). For TGA analyses TA Instruments TGA Q-500 were used from 35 °C to 800°C with a heating rate of 10 K min⁻¹ under oxygen atmosphere. Dynamic light scattering (DLS) measurements of the beads were performed on a Nanophox photon cross-correlation spectrometer (Sympatec). The experiments on diluted dispersions of the beads after each step of the particle synthesis were carried out at an angle of 90° at 20 °C. For ceramization, particles were treated in a Carbolite CWF 11/13 high temperature oven. WAXS measurements were conducted using a Siemens D500 diffractometer in the reflection mode with the same incident X-ray wavelength of 1.54 Å at a step width of 0.04°. For a qualitative analysis the program Match! from Crystal Impact was used. The corresponding structures were taken from Crystallography Open Database. A quantitative analysis was partially performed by the program FullProf using the Rietveld refinement algorithm. Centrifugation was performed with an Avanti J-30I from Beckman Coulter for half an hour with a speed of 17000 rpm. For the XPS measurements, dried iron oxide particles and silica were pressed in a separate indium foils. XPS studies were carried out on a PHI 5000 spectrometer with the monochromatic Al-K_α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV). The diameter of the X-ray beam spot was 200 μm. High resolution photoelectron spectra were collected at a pass energy of $E_{pas} = 23.5$ eV and an electron escape angle of $\theta = 45^\circ$. The binding energies were calibrated with respect to the Ag3d_{5/2} photoelectron line and the Fermi level of a sputtered Ag foil. Micro-Raman spectra (10 scans, each lasting 3 s) were recorded in backscattering mode with a Horiba LabRam HR 800 micro-Raman spectrometer (Horiba Jobin Yvon, Bensheim, Germany) equipped with an air-cooled Ar⁺ ion

laser (emission line 514.5 nm). The excitation line has its own interference filter (to filter out the plasma emission) and a Raman notch filter (for laser light rejection). The measurements were performed with a spectrometer grating of 1800 gmm^{-1} and a confocal microscope (long working distance objective, magnification 50 \times ; numerical aperture (NA) 0.5; focused laser spot diameter ca. 2 μm). The laser power (ca. 20 mW) was attenuated on the sample in the range of 2 mW–20 μW by using neutral density (ND) filters in order to avoid phase transformations of the iron oxides upon laser irradiation. Spectral resolution at the conditions was about 1 cm^{-1} and the spatial resolution ca. 1 μm .

Reagents. All chemicals and solvents were purchased from Fisher Scientific, Sigma-Aldrich and Alfa Aesar and used as received if not otherwise stated. 2-(methacryloyloxy)-ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) was synthesized according to literature.¹ The removal of methyl methacrylate (MMA) stabilizer was achieved by extraction with 1 N sodium hydroxide solution. Afterwards, MMA was washed with water until neutrality, followed by drying with sodium sulfate.

Synthesis of Cross-Linked PMMA-co-FcMA Particles

2-(methacryloyloxy)-ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) containing particles were synthesized by starved feed emulsion polymerization. A 250 mL vessel equipped with stirrer, reflux condenser and nitrogen feeding was heated to 75°C and then filled with monomer emulsion containing 18.8 mg sodium dodecylsulfate (SDS), 110 g deionized water, 0.9 g destabilized methyl methacrylate (MMA) and 0.1 g Allyl methacrylate (ALMA). The polymerization was initiated by adding 12.5 mg sodium disulfite (NaDS), 43.8 mg sodium persulfate (NaPS) and 12.5 mg NaDS in this order (each component is dissolved in 1.25 mL water). 10 min after the reaction mixture turned milky, a monomer emulsion containing 100 mg SDS, 100 mg potassium hydroxide (KOH), 125 mg Dowfax2A1, 45 g water, 22.8 g MMA, 11.2 g FcMA and 3.5 g ALMA was added with a constant flow rate of 0.2 mL min^{-1} . After complete addition of monomer emulsion, the reaction was finished by holding the temperature for an additional hour.

Synthesis of SiO₂@FcMA-*co*-MMA Particles

In a typical procedure, 89 g of the FcMA-containing dispersion (22 wt%) was filled in a 250 mL vessel with stirrer, reflux condenser and nitrogen feeding. The mixture was stirred at 75 °C and buffered at pH 7 – 7.5 using 0.75 mL sodium dihydrogen phosphate (2% aqueous, SDP) and 1 mL sodium bicarbonate (2% aqueous, SBC). After adding 20 mg NaPS, a monomer emulsion with 0.25 g ALMA, 2.5 g MMA, 4.75 g 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MEMO), 18.8 mg SDS, 5 g water, 0.125 mL SDP and 0.25 mL SBC was fed with a constant flow rate of 0.2 mL min⁻¹. After complete addition of monomer emulsion, the reaction was finished by holding the temperature for another hour. In a subsequent step, the particles were transferred in a Stöber process. Typically, 29 g of the latex was mixed with 840 mL ethanol and 48 mL ammonia solution (25 vol%). Then 30 g TEOS diluted in 30 g ethanol were added and the dispersion was gently stirred at ambient temperature for 16h.

Preparation of magnetic SiO₂ hollow spheres

Obtained core shell particles were purified by two centrifugation-redispersion-steps. After drying the particles in vacuum, they were tempered at 500°C for 5h.

Uniform SiO₂ Nanorattles with Magnetic Core

Magnetic SiO₂ hollow spheres (4.8 g) were dispersed in 390 mL ethanol with 15 mL ammonia solution by sonication. Then, 0.47 mL MEMO was added and the mixture was gently stirred at ambient temperature for 1h, and one more hour at 60°C. Afterwards, the solvent was replaced with 40 mg SDS in 200 mL water by distillation. Total volume was reduced to 120 mL before filling the dispersion in a 250 mL vessel at 75°C equipped with reflux condenser, stirrer and nitrogen feeding. After the addition of 100 mg NaPS, a monomer emulsion containing 17 mg SDS, 52 mg Dowfax2A1, 8.7 g MMA, 50 mg KOH and 13 g water was added with 0.2 mL min⁻¹. MEMO functionalization and Stöber process were conducted analogous to the description above.

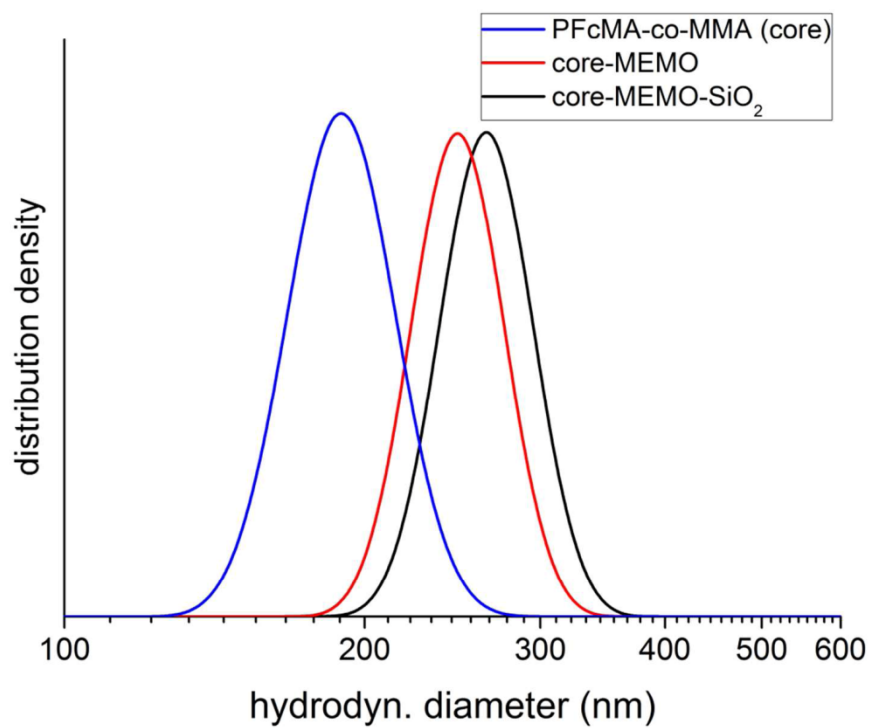


Figure S1. DLS measurements of the step-wise preparation of SiO₂@PFCMA-*co*-PMMA particles.

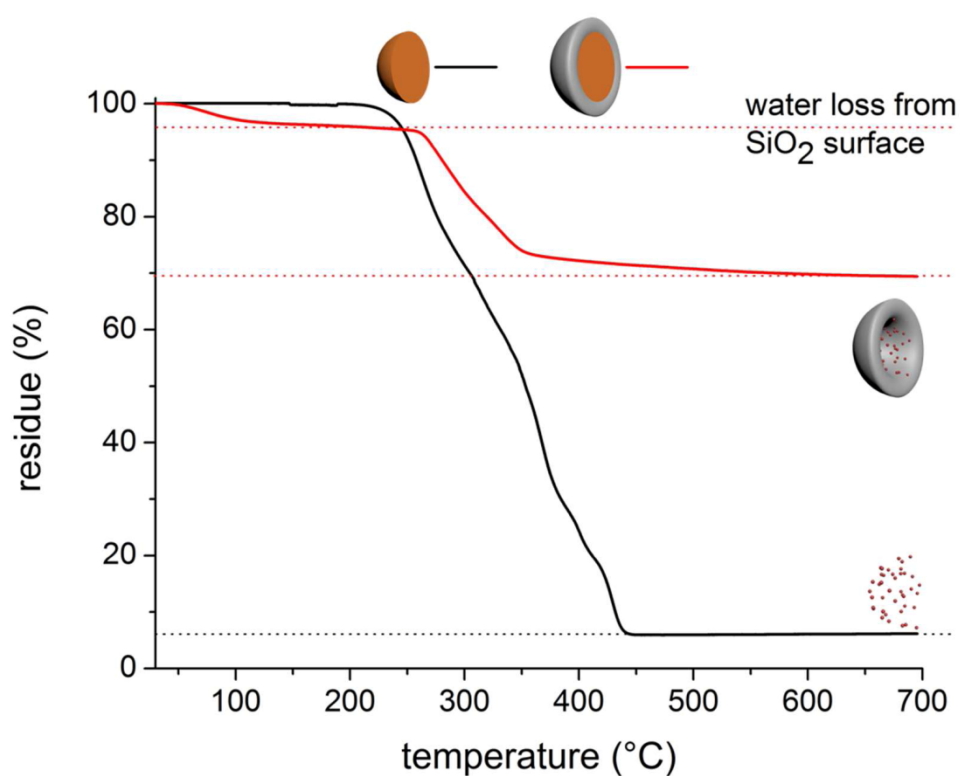


Figure S2. Thermogravimetric analysis of the PFCMA-containing core particles (black line). The final residue could be assigned to the three different types of iron oxides with 6.2 wt% ceramic yield (see main text). The red line corresponds to the TGA for silica-shell magnetic core particles. The weight loss of about 4.3 wt% beginning at 100°C could be assigned to a water loss, while the second step beginning at 250°C could be assigned to stem from the ceramization process yielding 69.4 wt% of the final silica-shell magnetic core ceramic.

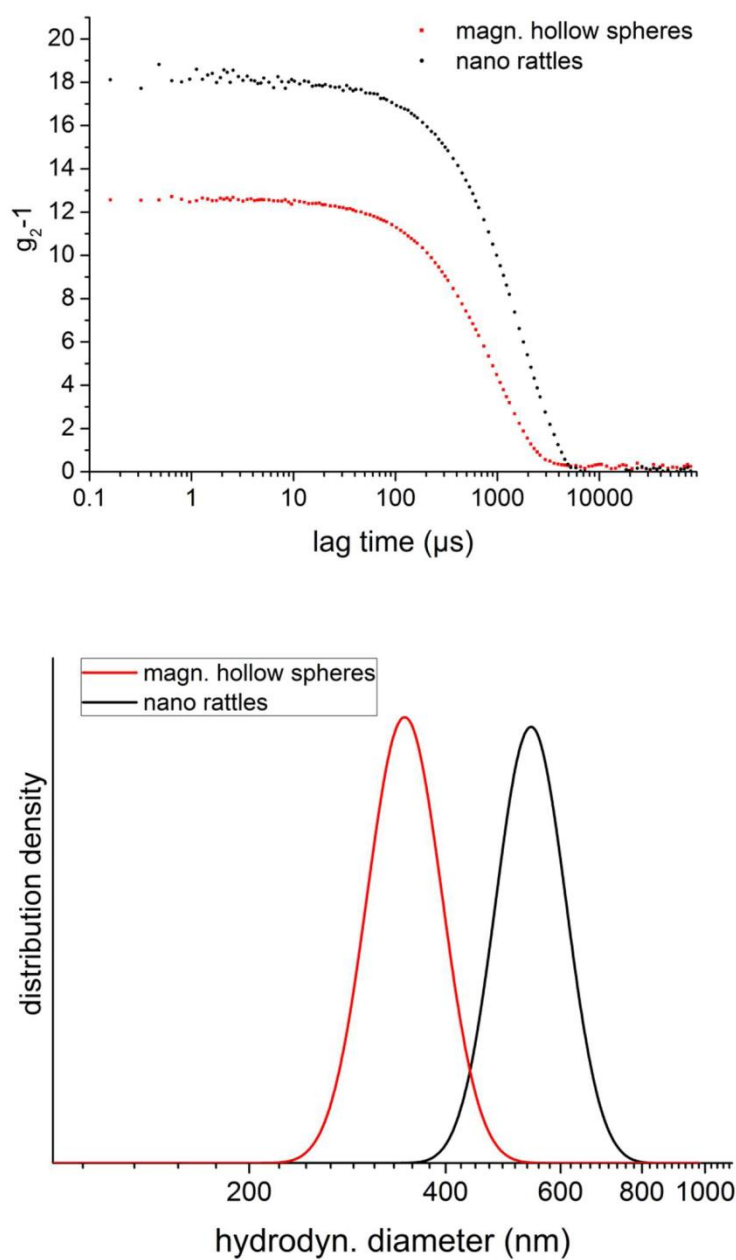


Figure S3. Top: Autocorrelation functions obtained by using dynamic light scattering measurements of the magnetic hollow spheres and the final ceramic nanorattles as dispersion in water. Bottom: Corresponding hydrodynamic radii for the ceramized core hollow spheres and the nanorattles.

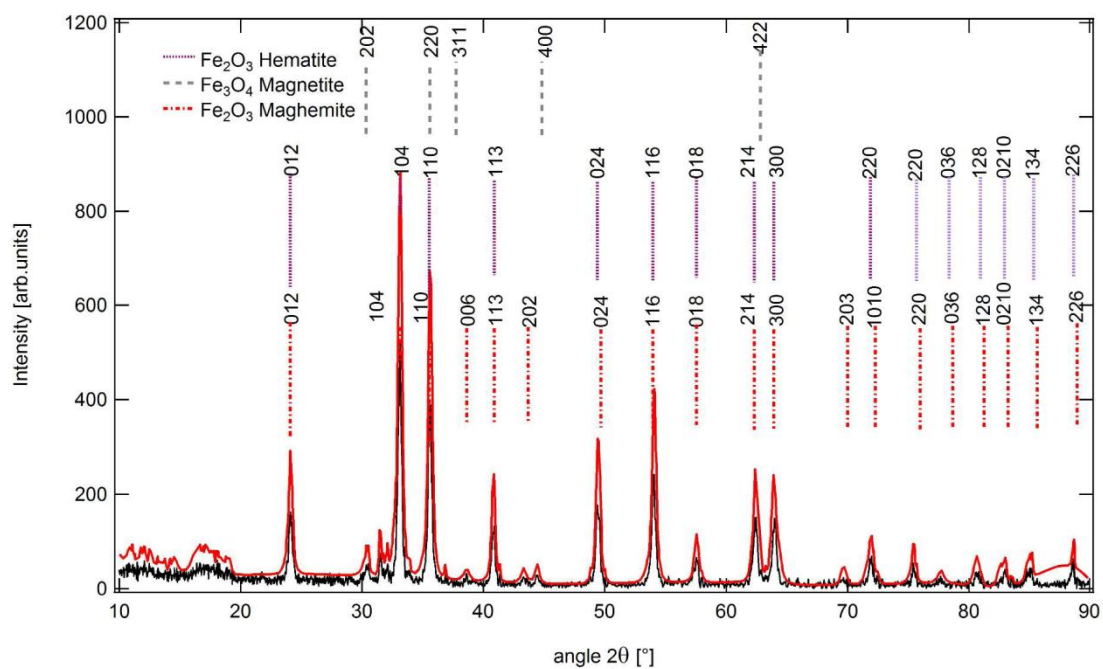


Figure S4. WAXS pattern of ceramized ferrocene-containing particles, which were treated thermally at 500°C for 5h yielding different types of iron oxides and signal assignment.

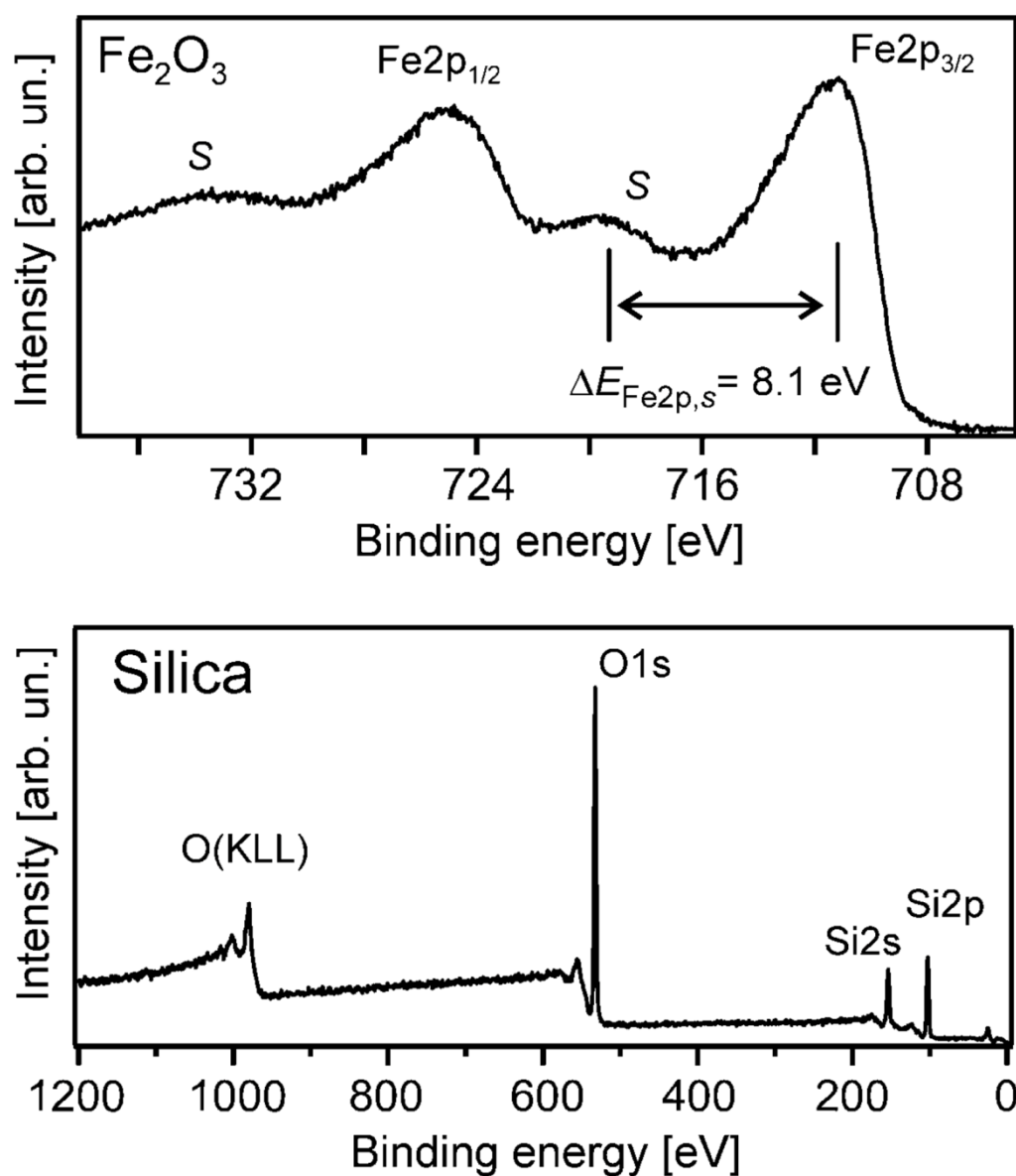


Figure S5. Top: The Fe2p photoelectron spectrum of the Fe₂O₃-powder obtained by annealing the PFCMA-containing particle core material. Bottom: XPS photoelectron spectrum of the nanorattle-type material featuring a thick silica shell ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$, $E_{\text{pas}}=187.85 \text{ eV}$).

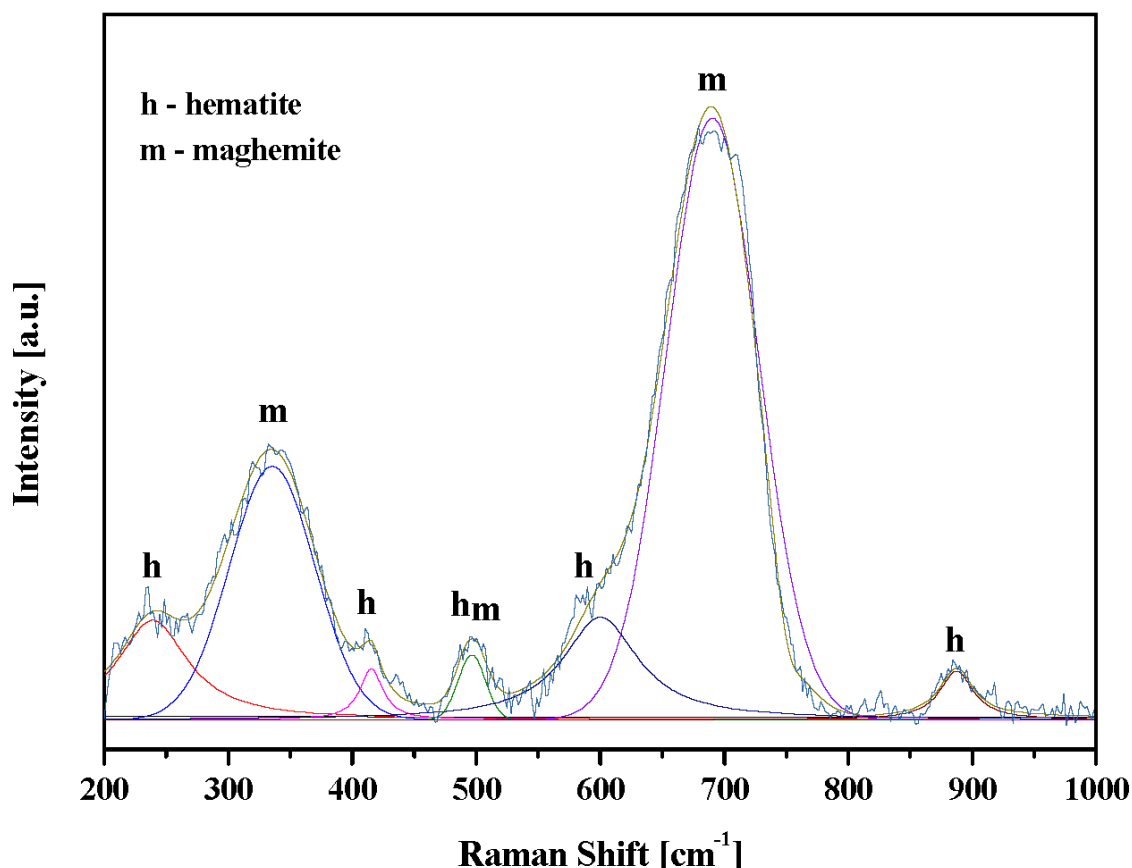


Figure S6. Raman spectrum of the Fe₂O₃-powder obtained upon thermal conversion of the PFcMA-containing particle core material showing the presence of hematite and maghemite.^{2,3}

References

1. Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M., Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted from Polystyrene Nanoparticles by Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970-8981.
2. Hanesch, M., Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophys. J. Int.* **2009**, *177*, 941-948.
3. Chamritski I.; Burns G., Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite:□ A Computer Simulation and Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4965–4968.

7.4 Aufbau komplexer Partikel- und Opalstrukturen basierend auf magnetischen Partikeln

In diesem Abschnitt wird demonstriert wie die magnetischen Partikel aus der in Abschnitt 7.3 beschriebenen neuen Syntheseroute für den Aufbau photonischer Kristalle verwendet werden können. Der Aufbau der Opalstrukturen erfolgt nach drei verschiedenen Strategien, wie sie in Abbildung 7-1 dargestellt sind.

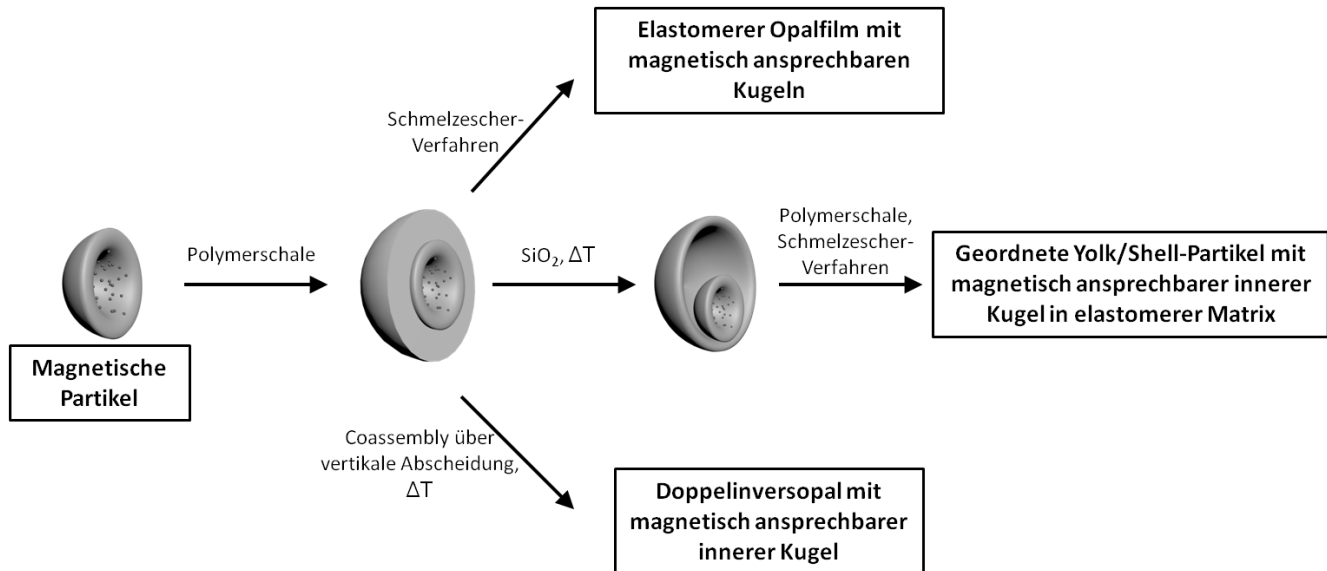


Abbildung 7-1: Strategien zum Aufbau magnetisch-responsiver Opalstrukturen über die in Kapitel 7.3 beschriebene neue Syntheseroute.

Aufgrund seiner vielen Vorzüge wurde das Schmelzescher-Verfahren für die einfache Herstellung großflächiger elastomerer Opalfilme verwendet. Hierzu war es wichtig die magnetischen Partikel nach der Kalzinierung über die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation mit einer weichen, verarbeitbaren und teilweise gepfropften Schale zu versehen.

Des Weiteren wurden Doppelinversopalschichten basierend auf magnetischen Partikeln mit einer harten Polymethylmethacrylat-Schale über das Coassembly in der vertikalen Abscheidung hergestellt, da für derartige Strukturen die Schaltung vollständiger photonischer Bandlücken vorhergesagt wird.^[44] Wegen des vergleichsweise geringen Brechungsindex der zur Demonstration der Methode verwendeten Materialien, müsste zumindest die magnetische Beeinflussung einer Pseudobandlücke über die Änderung des Ordnungszustands der inneren Kugeln möglich sein, wie es in analogen Systemen über andere Stimuli zu beobachten ist.^[224] Um großflächig defektfreie Doppelinversopalfilme herzustellen wurde das von Aizenberg et al. entwickelte Verfahren des Coassembly zur Generierung einfacher Inversopalstrukturen adaptiert und hinsichtlich verschiedener Prozessparameter für Doppelinversopale optimiert. Entscheidend hierfür war vor allem das richtige Verhältnis von Partikeln zum Sol-Gel-Präkursor, um die Entstehung einer Deckschicht und der Rissbildung in der Matrix zu verhindern. Für die Matrix wurden Tetraethoxyorthosilikat und Titan(IV)-bis-lactato-bisammoniumdihydroxid als Vorläuferverbindungen für Siliciumdioxid und Titandioxid verwendet.

Konno et al. konnten über optische Mikroskopie zeigen, dass magnetische Partikel innerhalb sogenannter Yolk/Shell-Partikel im Mikrometerbereich durch Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes in ihrer Brownschen Bewegung behindert werden können und somit eine höhere Ordnung erzielt wird.^[76,250] Dieses Konzept soll mittels der in Kapitel 7.3 beschriebenen Route der präkeramischen Hybridpartikel auf dreidimensionale photonische Materialien übertragen werden. Hierfür wurden die monodispersen Yolk/Shell-Partikel erneut mit einer weichen, verarbeitbaren Polyethylacrylat-Schale versehen und über das Schmelzescher-Verfahren zu geordneten dreidimensionalen Opalstrukturen verarbeitet.

Die wichtigste Voraussetzung für die erfolgreiche Herstellung geordneter Opalstrukturen über die dargestellten Synthesestrategien ist die vollständige Dispergierbarkeit der magnetischen Kolloide nach der Kalzinierung. Die thermische Umwandlung des präkeramischen Polymers findet bei 500°C statt, wodurch Oberflächen-Hydroxid-Gruppen der SiO₂-Schale unter Wasserabspaltung kondensieren. Durch die räumliche Nähe der Partikel während der Kalzinierung kann diese Kondensation auch interpartikulär vonstattengehen, was die irreversible Bildung von Agglomeraten zur Folge hat. Diese verhindern wiederum eine defektfreie Selbstorganisation der Partikel zu kolloidalen Kristallen. Deshalb ist als zentrale Weiterentwicklung dieses Systems die schützende Oberflächenfunktionalisierung mit dem monofunktionellen Trimethylethoxysilan (TMES) zu verstehen. Die Auswirkung dieser Funktionalisierung auf molekularer Ebene wurde mittels Kernspinresonanzspektroskopie im Festkörper untersucht, während der makroskopische Effekt über das Zeta-Potential und bildgebende Charakterisierungsmethoden evaluiert wurde.

Mit Hilfe der TMES-Funktionalisierung konnten die drei beschriebenen Synthesestrategien erfolgreich verfolgt werden und die geordneten Opalstrukturen wurden über Elektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und auf seine optischen Eigenschaften über UV/Vis-Reflexionsspektren charakterisiert. Zur Verifizierung der magnetischen Ansprechbarkeit der geordneten Partikel wurde der elastomere Opalfilm zusätzlich mittels magnetischer Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Für den Nachweis magnetischer Schaltungen einer (Pseudo)Bandlücke im sichtbaren Wellenlängenbereich der dargestellten Opalstrukturen bedarf es Modifikationen hinsichtlich Partikelgröße, mechanischer und optischer Eigenschaften der Matrix sowie einer Maximierung der magnetischen Ausbeute durch definierte Kalzinierungsbedingungen. Der Weg hierzu ist durch die Entwicklung und Demonstration dieser Synthesestrategien geebnet.

Der folgende Artikel wurde unter dem Titel “The pivotal step of nanoparticle functionalization for the preparation of functional and magnetic hybrid opal films” in *Journal of Materials Chemistry C*, **2016**, *4*, 2187–2196 veröffentlicht und mit Genehmigung von “The Royal Society of Chemistry” übernommen.



Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 2187

The pivotal step of nanoparticle functionalization for the preparation of functional and magnetic hybrid opal films†

D. Scheid,^a D. Stock,^a T. Winter,^a T. Gutmann,^{*b} C. Dietz^{cd} and M. Gallei^{*a}

The preparation of hierarchical and sophisticated particle architectures for mimicking structural colors known from nature still remains a challenge. In this study, the preparation of novel opal and double-inverse opal films based on thermally treated metallopolymer core particles with a silica shell is described. Thermal treatment leads to the formation of magnetic nanorattle-type particles. The main challenge of artificial particles is to ensure sufficient dispersibility after several synthetic steps. Especially silica particles providing surface hydroxyl groups tend to sinter at high temperatures leading to agglomeration. We present the introduction of trimethyl ethoxy silane (TMES) as an excellent functionalization reagent as the key reaction step. The necessity and success of functionalization are investigated by transmission electron microscopy (TEM) and zeta potential measurements. Importantly, solid state NMR techniques are employed to gain deeper insights into the chemical structure of the surface-attached reagent. Finally, by this convenient functionalization the preparation of elastomeric opal films and double-inverse opal films is proven successful revealing excellent optical film properties. Moreover, magnetic properties of these novel films are investigated by using magnetic force microscopy (MFM). The herein established route is expected to pave the way for the preparation of a variety of advanced and stimuli-responsive optical materials.

Received 25th December 2015,
Accepted 13th February 2016

DOI: 10.1039/c5tc04388c

www.rsc.org/MaterialsC

Introduction

Self-assembly of colloidal particles consisting of polymeric as well as inorganic materials in a crystalline manner leads to photonic band gap materials for various potential applications, for instance, optoelectronic sensing devices and actuation systems.¹ Due to the high order and periodicities in the range

of visible light, structural colors can be observed similar to optical effects known in a variety of animals, plants, and minerals. Therefore, artificial colloidal crystals have received a great deal of attention due to their fascinating, non-photodegradable, and energy saving properties, which are important for developing unprecedented coloring of materials.^{2–6} Inverse opal structures featuring an outstanding structural porosity have attracted enormous attention in the field of photonic bandgap materials and – due to their adjustable porosity – for many other applications comprising membranes and electrode materials.^{7–11} Opal films can be stimuli-responsive and the stop-band of the material can be influenced by several external triggers, *e.g.* light, solvents, temperature, ionic strength, redox chemistry or by applying an electrical field.^{12–16} Exemplarily, soft polymer-based inverse opal films can reveal excellent stretch-tunable properties and solvent responsiveness accompanied by photonic band gap switching.¹⁷ Electrically tunable colloidal structures as feasible materials for display technologies were reported by Lee *et al.*¹⁸ Here, the authors took advantage of amorphous Fe₃O₄@SiO₂ particles dispersed in propylene carbonate, revealing tunable structural colors across the visible region of 490 to 655 nm, simply by applying a voltage. As another non-invasive and non-diffusion controlled stimulus, magnetism in photonic materials has been intensively investigated in the last decade.

^a Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: M.Gallei@mc.tu-darmstadt.de

^b Eduard-Zintl Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 8, D-64287 Darmstadt, Germany

^c Center of Smart Interfaces and Department of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 16, D-64287 Darmstadt, Germany

^d Physics of Surfaces, Institute of Materials Science Department, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 10, D-64287 Darmstadt, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional data on the synthesis scheme, images of particle dispersion, zeta potential measurements, thermogravimetric analysis, ¹³C CP MAS spectra, description of silica anchoring groups, TEM images, T₁ relaxation times for ²⁹Si, ²⁹Si CP-MAS spectra, calculations of reflected wavelengths of nanorattle-type films, and SEM images. See DOI: 10.1039/c5tc04388c

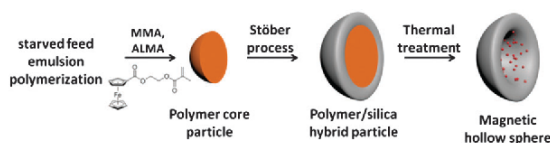


Fig. 1 Combination of emulsion polymerization, the Stöber process and calcination for the preparation of monodisperse magnetic nanoparticles.

Asher *et al.* investigated the magnetically induced crystallization of a polystyrene (PS) latex, containing superparamagnetic nanoparticles.¹⁹ Chen *et al.* took advantage of magnetically responsive colloidal particles for unforgeable watermarks on bank notes.²⁰ Most prominent examples in the field of magnetically triggered photonic structures are reported by Yin and Ge in several publications, including the preparation of rewritable photonic paper or magnetochromic thin film plates.^{21–24} Recently, our group reported the preparation of magnetic (nanorattle-type) and magnetic hollow particles.²⁵ For this purpose, a combination of starved feed emulsion polymerization of a ferrocene-containing monomer and the Stöber process leads to magnetic silica hollow spheres with adjustable diameters after thermal treatment (Fig. 1).

However, many approaches towards the industrial scale production of switchable opal materials come with issues. Typically, structures featuring a significant amount of defects are obtained during processing. Recently, the melt-shear organization technique was described as a promising tool for ordering inorganic core particles featuring a comparably soft polymeric shell.^{17,26} This technique, which enables the preparation of free-standing opal films with film diameters of 15 cm without the necessity of a particle dispersion medium, has not been reported for more complex particle architectures, for instance hollow, magnetic or nanorattle-type spheres.

In the present study we introduce a universal surface modification protocol for (complex and simple) silica particles by taking advantage of trimethyl ethoxy silane (TMES) as the functionalizing reagent. The functionalized hollow silica and magnetic core shell particles are investigated with respect to chemical functionality, stability in dispersion, as single source ceramic precursors and finally for the transfer into emulsion polymerization. The necessity and success of functionalization are investigated by transmission electron microscopy (TEM) and zeta potential measurements. Importantly, solid state NMR techniques are employed to gain deeper insights into the chemical structure of surface-attached reagents. The novel magnetic particles are used for the preparation of easy-scalable magnetic opal films and double-inverse opal films by using (i) the melt-shear organization technique or (ii) the vertical deposition method. Magnetic properties are investigated by magnetic force microscopy (MFM) measurements. Due to their convenient easy-scalable preparation, we expect that these magnetic opal films have potential as next generation optoelectronic and membrane materials. Moreover, with insights into the crucial step of silica modification, the herein presented route can be expanded to a wide range of functional core-shell architectures.

Results and discussion

Surface modification of core-shell particles

First, for subsequent processing of magnetic silica shell particles (Fig. 1), *e.g.* for the preparation of elastomeric opal films, their quantitative dispersibility after calcination at 500 °C is an important prerequisite. In general, surface hydroxyl groups of the silica particles are prone to condensation reactions leading to the formation of inter- and intra-particle Si–O–Si bridges.²⁷ Inter-particle condensation reactions lead to irreversible aggregations which make subsequent processing steps for opal film preparation impossible. Furthermore, in the case of vertical deposition and co-assembly methods, aggregations are causing undesired cracks and defects during opal film formation. To overcome these obstacles, we introduce the trimethyl ethoxy silane (TMES) surface modification, which partly saturates the reactive surface hydroxyl groups as depicted in Fig. S1 (ESI†) and described in the Experimental section.

The first indication of successful surface modification with TMES of the particles could be observed by dispersing the particles in water (Fig. 2). The photographs illustrate the change in the surface polarity of polymer/silica hybrid particles after the modification step: while the pristine silica particles, which were prepared by the Stöber process, are wetted immediately after contact with water and sink (Fig. 2A), the modified particles are not wettable and therefore swim at the water surface (Fig. 2B).

Successful modification of hybrid particles with TMES was additionally monitored by zeta potential measurements (Fig. S2, ESI†). The shift of measured zeta potential in the positive direction from –54 mV to –48 mV after TMES-functionalization confirmed the expectation of a reduced negative charge on the particle surface and is a further evidence for successful silica modification. Even though the methyl–silicon bonding is not stable at 500 °C – as shown by thermogravimetric analysis (TGA) in an oxygen atmosphere (Fig. S3, ESI†)²⁸ – the modification ought to prevent the formation of particle aggregations supporting a convenient dispersibility after thermal treatment. This is very important for transferring (functional) silica shell particles into subsequent reaction steps. As a method of choice for clarifying the positive influence of TMES on inorganic particle modification and hence preventing particle agglomeration, solid-state NMR was used to get a detailed picture of the surface on the molecular level.

In a first step, the ¹³C cross polarization magic-angle spinning (CP MAS) spectra of both samples, the TMES functionalized

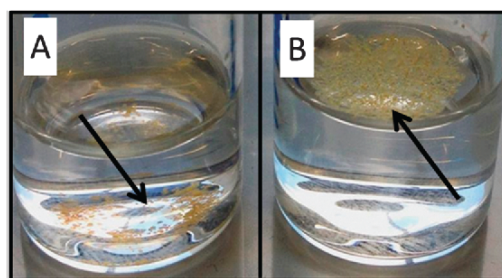


Fig. 2 Pristine particles (A) and TMES-modified particles (B) in water.

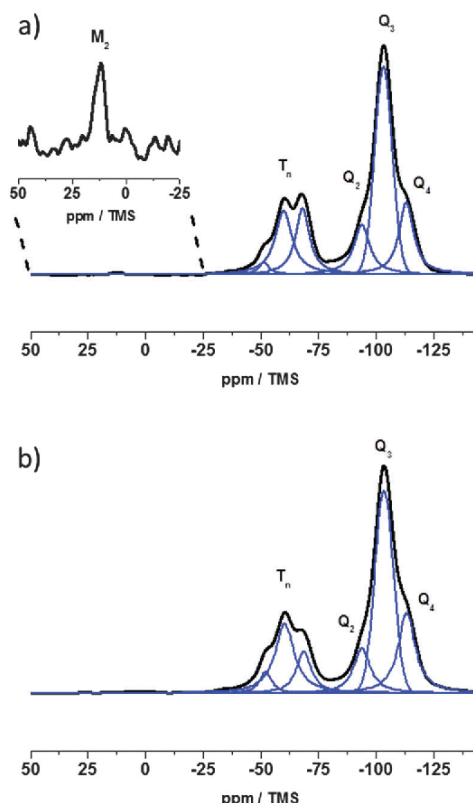


Fig. 3 ^{29}Si CP-MAS spectra measured at 8 kHz spinning with a contact time of 2 ms and the corresponding deconvolution of these spectra of the TMES-treated sample (a) and the blank Stöber sample (b).

sample and the sample obtained from the Stöber process were recorded. The measured spectra at 11 kHz (Fig. S4, ESI†) show slight differences for the signals in the aliphatic region. Especially, at around -1.5 ppm a signal becomes visible in the spectrum of the TMES functionalized sample which indicates the presence of $-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$. In the next step, the ^{29}Si CP MAS spectra of both samples (Fig. 3) were compared. While the bulk silica phase represented by Q_n groups at ca. -111.5 ppm (Q_4), -102.5 ppm (Q_3), and -95 ppm (Q_2) is visible in both samples,²⁹ an additional signal is observed at $+11.5$ ppm for the TMES sample which clearly assigns M_2 groups which are introduced by the reaction with the TMES reagent. Finally, for both samples signals in the range of T_n groups (-50 ppm to -70 ppm) are visible. For the TMES sample three signals centered at -68.5 ppm (T_4), -60.5 ppm (T_3), and -52 ppm (T_2) while in the case of the Stöber sample three signals at -68 ppm (T_4), -61 ppm (T_3) and -53 ppm (T_2) with different intensities are observed. Note that the assignment of the signals of T_n groups and of M_2 groups was done according to the work of Albert *et al.*³⁰ The proposed structures are given in the ESI† (Fig. S5). From these results it is evidenced that the reaction with the TMES reagent occurred, and that the organic molecule is covalently linked to silica.

To compare the degree of saturation of OH-groups in both samples quantitatively, in a first step the relaxation time for the

^{29}Si nucleus in the different samples was measured employing a saturation recovery experiment. Taking these T_1 times (Table S1, ESI†) for both samples into account, a direct polarization experiment was performed. The obtained spectra are depicted in the ESI† (Fig. S6, ESI†). The presence of Q_2 and Q_3 groups in both spectra indicated that the OH-groups are not fully functionalized in the TMES-treated sample. This observation is not very surprising since the steric hindrance of the methyl groups of TMES linked on the surface provides a large number of surface OH-groups, which are non-accessible for reaction with the TMES reagent. For TMES-functionalized samples the ratio $(Q_3 + Q_2)/Q_4 = 0.47$ (areas: $(2.86 + 2.70)/11.77 = 0.47$) was slightly smaller than for the sample of the pristine particles $(Q_3 + Q_2)/Q_4 = 0.62$ (areas: $(4.384 + 1.428)/9.31 = 0.62$) which proves that Si-OH groups are partially modified by the TMES reagent. In combination with the results obtained by the CP MAS NMR and zeta potential measurements it can be concluded that TMES reacted with the surface of the particles. Due to the steric hindrance of the trimethylsilyl group only a few TMES molecules are needed to cover the surface, which is consistent with the low intensity of the signals assigning to $-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ as well as the only slightly reduced intensity of the Q_2 and Q_3 in the TMES sample.

The initial goal of TMES-modification was the use of magnetic hollow particles obtained from single source precursors in opal film processing. For this purpose, the influence of TMES on calcination of precursor particles and dispersibility of the resulting magnetic hollow spheres is investigated and described in this section. The samples of both materials, the initial hybrid particles and the TMES-modified particles, were treated in the same manner. Vacuum drying, calcination and dispersion were conducted under exactly the same conditions in order to prove an enhanced dispersibility of calcined particles due to the use of TMES modification. For this purpose, 5 g of deionized water was added to 10 mg of thermally treated particles and the dispersion samples were compared after 5 min of ultrasonication. The results are documented *via* photographs (Fig. S7, ESI†) and the corresponding TEM images of both particle dispersions (Fig. S8, ESI†). The photographs indicate an incomplete dispersion of bare particles obtained from the Stöber process (see the arrow in Fig. S7B, ESI†) compared with a stable dispersion of TMES-modified particles (Fig. S7, ESI† right). Furthermore, Fig. S7A (ESI†) clearly shows that both samples could be wetted in water, in contrast to TMES-treated samples before calcination (Fig. 2). This confirms that the nanoparticles are not hydrophobic anymore after calcination. TEM images additionally give evidence for the positive influence of TMES-modification on the particle agglomeration (Fig. S8, ESI†). By drop-casting a low concentrated dispersion of well-separated particles on a carbon-coated copper grid, a monolayer of respective particles can be found during TEM measurements. This behavior is observed in the case of precursor particles obtained from the Stöber process (Fig. S8A, ESI†). After thermal treatment and dispersing the particles in water, a significant difference between TMES-modified particles and pure particles is found. While the modification again led to formation of a monolayer (Fig. S9, ESI†), the blank test revealed a significant amount of agglomerations (Fig. S8C, ESI†).

Besides these observations, a deeper insight into the chemical structure of (modified) particles after the calcination step is given by solid state NMR. The absence of T_n groups in ^{29}Si CP-MAS (Fig. S10, ESI†) clearly demonstrates that after heating the sample at 500 °C, all organic compounds decomposed and only the inorganic SiO_2 matrix represented by the Q_n groups (in the range of –85 ppm and –120 ppm) remained. Finally, another interesting observation was found in the ^{29}Si MAS spectra measured by direct polarization at different spinning rates (Fig. S11, ESI†). In contrast to the samples prior to calcination, these spectra show spinning sidebands, which are untypical for ^{29}Si of silica materials since the ^{29}Si anisotropy of this nucleus is usually small. Combined with a relatively short T_1 time of 31.5 s this is an indication for paramagnetic interactions. Similar observations have been described and summarized by the work of Bakhmutov *et al.* who investigated the influence of paramagnetic cations such as Mn^{2+} on the relaxation times of ^{29}Si as well as on the spectral line shape.^{31,32} The authors found reduced T_1 relaxation times as well as spectra including a large number of spinning sidebands which they refer to interactions of the ^{29}Si with the paramagnetic cation. These observations underline the magnetic behavior of the prepared particles within this study.

Polymer shell formation for magnetic core-shell nanoparticles and opal film formation

For any of the envisaged opal film formation techniques comprising the vertical deposition as well as the melt-shear organization, the calcined and dispersed particles need to be coated uniformly with a polymer shell. Firstly, seeded starved feed emulsion polymerization as a method of choice is known for the preparation of suitable monodisperse hybrid particles.^{14,33} In order to transfer the silica particles from Stöber conditions to the medium for seeded emulsion polymerization, 3-(trimethoxysilyl)-propyl methacrylate (MEMO) as a hydrophobic compound and a grafting group can be used.³⁴ For this purpose, particles need to be transferred from ethanol to water by cautious azeotropic distillation, keeping the volume constant, otherwise the particles tend to agglomerate in the highly concentrated dispersion. Again, by using TMES as the functionalizing agent for surface modification instead of MEMO, the particles can easily be vacuum-dried and dispersed in an emulsifier containing water since there are neither trifunctional silanol nor any acrylate groups which are prone to crosslinking reactions (Fig. 4).

Furthermore, the hydrophobic particle surface is capable of forming a polymer shell *via* seeded emulsion polymerization. This way, a crosslinked poly(allyl methacrylate-*co*-methyl methacrylate) shell was formed on the modified particles. In general, the polymer shell thickness is adjustable by varying the amount of monomer emulsion feed. An increase from ~250 nm of the particle diameter for the core particles up to ~490 nm featuring a polymer shell was intended in this study. The accuracy of this method was demonstrated *via* TEM images of polymer shell/inorganic core particle dispersion after using the drop-casting method (Fig. 5).

Yolk-shell particles with an inner core which is addressable by an external magnetic field in the context of opal films will be

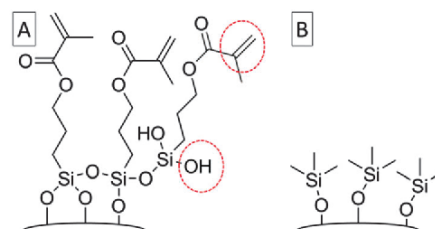


Fig. 4 Segment of the particle surface functionalized with MEMO (A) and TMES (B).

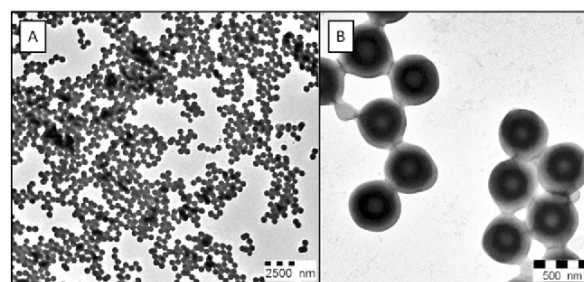


Fig. 5 TEM images of polymer shell/inorganic core particles obtained by seeded starved feed emulsion polymerization starting with magnetic hollow spheres (Fig. S9, ESI†). The scale bar for the overview TEM image correspond to 2500 nm (A) and 500 nm (B) for the zoom-in TEM image.

of interest for stimuli-responsive optical materials and membranes. Due to this intention, hybrid core-shell particles shown in Fig. 5 were introduced again into a Stöber process in order to form a second silica shell. For this purpose, the precursor particles needed to be heated for polymer decomposition, resulting in air voids between both silica particles featuring different diameters. To ensure a quantitative dispersion of yolk-shell particles for further processing, TMES functionalization was again conducted in this step. The successful preparation of well-defined nanorattle-type particles is evidenced by TEM and SEM images as compiled in Fig. 6. There, the inner spheres correspond to the magnetic nanorattle-type particles, which are inside a hollow silica nanoparticle having larger diameters.

Moreover, the thus easily obtained functional nanoparticles were used for the preparation of more complex architectures, *i.e.* elastomeric opal films and double-inverse opal films as

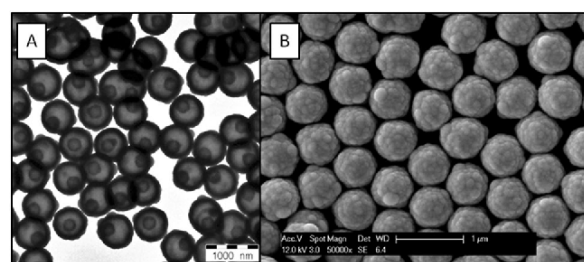


Fig. 6 TEM image (A) and SEM image (B) of yolk-shell particles with the magnetic inner core.

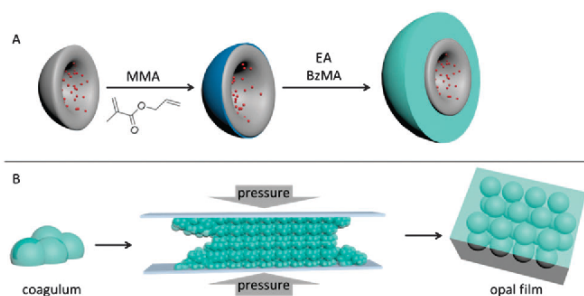


Fig. 7 Formation of a soft and partially grafted polymer shell on thermally treated nanorattle-type particles by emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) and allyl methacrylate (ALMA) as interlayers in a second, and benzyl methacrylate (BzMA) and ethyl acrylate (EA) as shell materials in the last step (A). The principle of opal film formation via the melt-shear-process starting from the coagulated polymer mass (B) (refer to text).

described in the ensuing sections proving the usability of this modification method.

For the opal film preparation *via* the melt-shear organization technique, monodisperse particles with a rigid core and a partially grafted meltable shell are required. This technique and corresponding particle architectures are schematically given in Fig. 7.

A partially grafting of the soft polymer shell is necessary for maintaining the core-shell particle structure during melt-shearing. This was guaranteed by the incorporation of allyl methacrylate in an interlayer as previously described.³⁵ In the case of calcined hybrid particles, the emulsion polymerization was carried out as depicted in Fig. 7A and described in the Experimental section. Instead of an entirely rigid shell, for this purpose, a slightly crosslinked poly(allyl methacrylate_{10wt%}-co-methylmethacrylate_{90wt%}) interlayer and a partially grafted poly(ethyl acrylate_{70wt%}-co-benzyl methacrylate_{30wt%}) shell were formed on calcined particles. The principle of melt-shearing is schematically depicted in Fig. 7B.

First of all, the particles obtained from emulsion polymerization were precipitated in methanol with sodium chloride. After washing and drying, the coagulated mass was mixed with benzophenone as the photo-crosslinker in a micro-extruder and finally, the rubber-like mass was pressed between two planar plates at 140 °C and 180 bar for 3 min (see the Experimental section). A photograph of an exemplary opal film disc at two different angles is shown in Fig. 8A.

Angle dependency of the reflection colors according to Bragg's law was demonstrated by UV/Vis reflection spectroscopy measurements (Fig. 8B). The spectra for different angles of incidence ranging from 90 degrees to 30 degrees were plotted in the corresponding figure and revealed that the entire range from red to blue could be covered simply by tilting the film. Besides angle dependency, deformation of the colloidal crystal in the soft polymer matrix also allows the change of reflection color. The application of selective pressure or stretching of the elastomeric opal film leads to a local decrease in lattice distances and thus, reflection color blue shifts. Reflection spectra for stretching experiments are exemplarily shown in Fig. S12 (ESI†). Since the synthesis strategy of such functional opal films is

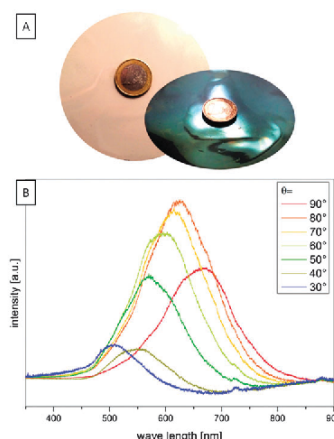


Fig. 8 Photographs of elastomeric opal film at different angles (A), angle-dependent UV/Vis reflection spectra (B).

expandable to various polymer systems featuring inorganic and silica-modified cores, the transfer to softer polymers or gels is promising for influencing the reflection color by external triggers, *e.g.* an electrical or magnetic field. The magnetic character of prepared elastomeric opal films having nanorattle-type magnetic core particles were further investigated by magnetic force microscopy as described in the ensuing section.

To verify the magnetic properties of the novel opal films on the nanoscale, magnetic force microscopy (MFM) was applied. An atomic force microscope is capable of detecting magnetic forces when a cantilever coated with a magnetic layer on the tip side is used. To successfully visualize magnetic structures, the long-range magnetic forces need to be separated from other tip-sample forces, *e.g.* Pauli-repulsive forces or van-der-Waals forces, which are commonly one order of magnitude stronger. Due to the long-range nature of magnetic forces, this can be realized in the lift mode, a two-pass scanning method, where each line is scanned twice. In the first pass, the topography of the sample is measured in the conventional amplitude or frequency modulation mode. In the second pass, the oscillating cantilever is lifted off the surface to a certain height where the influence of short-range forces can be neglected. Here, the same profile acquired in the first pass is equidistantly scanned without amplitude or frequency feedback. Hence, the observables such as the amplitude, frequency or phase are free to “sense” the magnetic interaction between the tip and the surface. Nevertheless, electrostatic forces, if existing, can influence the oscillation of a vibrating cantilever at higher lift heights as well. To separate electrostatic from magnetic forces, we conducted lift mode measurements of the same sample spot using a magnetic cantilever in the demagnetized and magnetized state. For that, we demagnetized a magnetic cantilever (see the Experimental section) and imaged a $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ area of the magneto-opal film in the lift mode at different lift heights. Fig. 9A and B show the topography scan (first pass) and the phase image in the lift scan (second pass, lift height is 20 nm) of the magneto-opal film using the demagnetized cantilever, respectively. The distribution of the

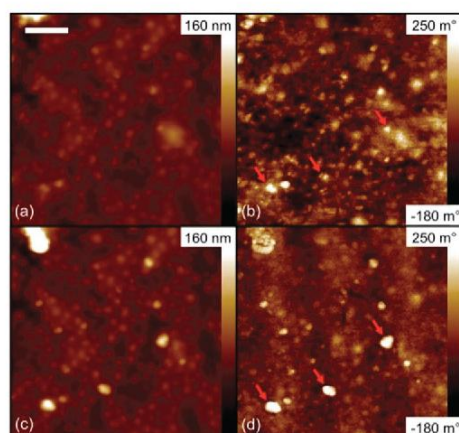


Fig. 9 MFM images of a nanorattle-type opal film using a demagnetized (a and b) and a magnetized (c and d) cobalt coated cantilever. The topography (a and c) and the lift mode phase images (b and d) clearly reveal the lateral distribution of the magnetic particles in the polymer film. Red arrows highlight particles which clearly show a higher contrast in the lift mode phase image taken by the magnetized cobalt coated cantilever. Scale bar corresponds to 1 μm .

magnetic particles within the polymer film can be deduced from the topography image since they slightly protrude from the average profile of the top polymer layer. Due to electrostatic forces, however, the particles were clearly visible in the lift scan as bright dots. After magnetizing the cantilever by a permanent magnet and rescanning the same area, the topography image of Fig. 9C revealed the lateral distribution of the magnetic particles more clearly than Fig. 9A. In addition to van-der-Waals and Pauli repulsive forces, magnetic forces were present whenever the tip moved across the lateral position of a particle. This additional force gradient had to be compensated by the z -piezo keeping the oscillation amplitude of the cantilever at a constant level leading to different apparent protrusion heights of the particles.³⁶ The lift mode image (Fig. 9D) revealed a higher phase contrast of the magnetic particles compared to the contrast visible in the phase image taken by the demagnetized cantilever. Red arrows in Fig. 9 highlight three particles clearly showing this phenomenon.

To explicitly quantify the enhanced image contrast detected by the magnetized cantilever over the contrast measured using the demagnetized cantilever, the phase shift of these three particles with respect to the surrounding area was averaged at different lift heights (20 nm, 40 nm, 60 nm, 80 nm and 100 nm). Fig. 10 correlates the averaged phase shift values of the three particles in dependence of the lift height for the demagnetized and magnetized cantilever, respectively. The graph unambiguously reveals that with the magnetized cantilever the phase shift detected on the same particles is much higher at each tip-sample lift height than the phase shift measured with the demagnetized cantilever. These results ultimately prove the magnetic nature of the particles in the opal films and the magnetic properties of the nanorattle particle opal films on the nanoscale. However, it can also be concluded that an electrostatic interaction was existent between the oscillating tip and the particles.

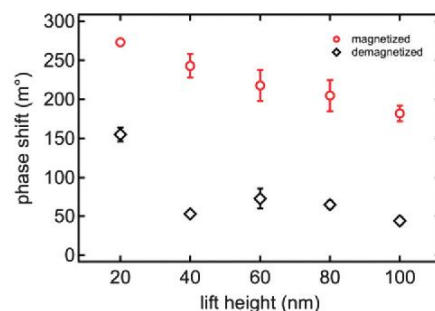


Fig. 10 Averaged phase shift measured on three particles with respect to the surrounding area versus lift height. The red circles correspond to the phase shift values detected using the magnetized cantilever/tip whereas the black diamonds correspond to the phase shift values measured using the cantilever in the demagnetized state.

As another proof of the herein established chemical modification concept, elastomeric opal films featuring the novel yolk-shell particles in a polymer matrix were prepared. For this purpose, the transfer of yolk-shell particles shown in Fig. 6 to seeded emulsion polymerization of ethylacrylate (EA) was conducted as described in the Experimental section. The formation of the polymer shell as well as subsequent processing steps (washing, drying, extrusion, and pressing) was conducted as described in the Experimental section. A photograph of the prepared elastomeric film is shown in Fig. 11A. SEM images of the film surface (Fig. S13A, ESI†) and a cross-section (Fig. S13B, ESI†) confirmed the successful incorporation of monodisperse yolk-shell particles in a polymer matrix, evidencing a 3D colloidal crystal structure. The absence of visible reflection colors in this particular case basically arises from the particle size in combination with low refractive index contrast. The reflection wavelength would be far in the infra-red range (see Table S2 for calculations and used values, ESI†).

Colvin *et al.* developed the method of vertical deposition,³⁷ wherein the solvent of a colloidal dispersion is slowly evaporated inside a narrow vessel. Inside the vessel, a glass substrate is vertically deposited allowing the spheres to crystallize successively onto the substrate. This route was significantly improved by Aizenberg *et al.* These authors developed an elegant method of vertical deposition enabling the generation of compact composite

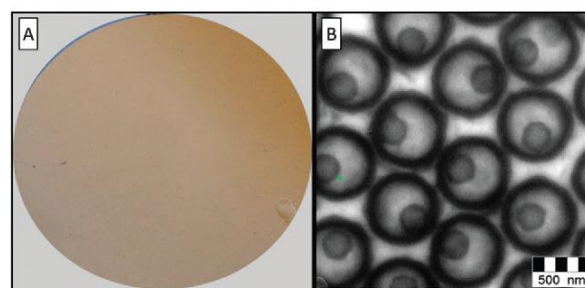


Fig. 11 Photograph of the prepared elastomeric film (A) and the TEM image of yolk/shell particles with a soft polymer shell via the drop cast method of aqueous dispersion (B).

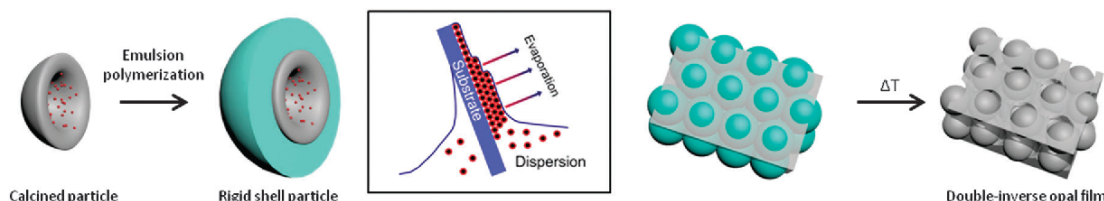


Fig. 12 Simplified scheme for the magnetic hollow particle modification by emulsion polymerization (left) and the vertical deposition method (middle, see text). The opal films obtained by this method can be infiltrated with different sol–gel precursors, which yield particle-nested double inverse opal films after thermal treatment (right).

colloidal crystals *via* co-assembly of polymeric colloidal spheres and a silica sol–gel precursor solution.^{11,38}

Within the present study, using the hybrid particles shown in Fig. 5, these methods lead to double-inverse opal films. For this purpose, again, the improved dispersibility due to TMES modification is important to minimize defect structures due to possible aggregation phenomena during particle deposition. The preparation route for double-inverse opal films starting from calcined hybrid particles *via* vertical deposition and co-assembly is depicted in Fig. 12.

As a prerequisite for almost defect-free double-inverse opal films, the formation of monodisperse core/shell hybrid particles has already succeeded (compare Fig. 5). Tetraethoxyorthosilicate (TEOS) as the SiO_2 -precursor and titanium(IV)-bis-lactato-bis-ammonium dihydroxide (TiBALDH) as the TiO_2 -precursor were used for the preparation of double-inverse opal films. To prevent cracks all over the film and to keep the film free from a cover layer, the optimum ratio of precursors to particles needed to be identified. Photographs and SEM images of prepared double-inverse opal films are shown in Fig. 13.

We were able to prepare double-inverse opal films with rather large crack-free areas (Fig. S14, ESI†). These films revealed brilliant and angle-dependent reflection colors (Fig. 13C, reflection spectra are shown in Fig. S15, ESI†). SEM images in Fig. 13 clearly show that the film preparation leads to nested particles

from the inner SiO_2 core in a silica matrix (A) as well as a titania matrix (B).

The here described synthesis strategy leads to double-inverse opal films with a magnetic inner particle whereas the matrix material is variable and the space between the matrix and the inner particle is tuneable by varying the thickness of the polymer shell.

Conclusions

Within this study, the preparation of complex nanoparticle architectures, *i.e.* magnetic nanorattle-type particles and their 3-dimensional colloidal crystal structures were described. As a key step for the presented routes comprising successive chemical steps and particle organization techniques, a convenient surface modification for nanoparticles featuring a silica shell was highlighted. For this purpose, trimethyl ethoxy silane (TMES) for surface modification was used as a chemical protection layer prior to thermal treatment of the metallopolymer particle precursors. This modification was shown to be useful to avoid agglomeration phenomena. TMES treatment was additionally applied for the formation of a hydrophobic particle shell for the formation of well-defined core shell particles by transfer into the emulsion polymerization. Successful surface modification with TMES was evidenced by zeta potential measurements, while solid state NMR allowed gaining deeper insights into the chemical structure and molecular character of the binding site of modified nanoparticles. Successful transfer of the magnetic nanorattle-type particles from the applied Stöber process to emulsion polymerization provided access to complex opal film architectures. By application of the melt-shear organization technique and the vertical deposition method for the modified core–shell particles the formation of 3D colloidal structures with excellent optical properties was possible. The herein described TMES-modification strategy is expected to be universal for the silica surface, which will pave the way for smart optical materials with stimulus-responsive behavior based on complex hierarchical nanoparticle architectures.

Materials and methods

Reagents

All chemicals and solvents were purchased from Fisher Scientific, Sigma-Aldrich and Alfa Aesar and used as received if not otherwise stated. The water soluble azoinitiator VA-086 was donated by

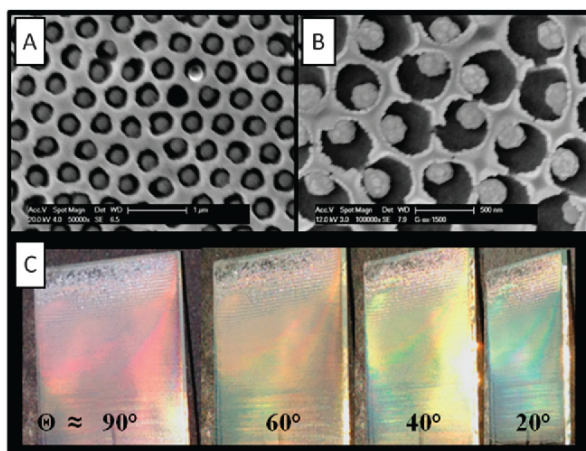


Fig. 13 SEM image of double-inverse opal film with the silica matrix (A) and the titania matrix (B). Photographs of double-inverse opal film at different angles (C). Scale bars are 1 μm in (A) and 500 nm in (B).

Wako Chemicals GmbH. 2-(Methacryloyloxy)-ethyl ferrocene carboxylate (FcMA) was synthesized according to the literature.³⁹ The removal of the methyl methacrylate (MMA) stabilizer was achieved by extraction with 1 M sodium hydroxide solution. Afterwards, MMA was washed with water until neutrality, followed by drying with sodium sulfate.

Synthesis of seed particles

A 1 L vessel equipped with a stirrer, a reflux condenser and nitrogen feeding was heated to 75 °C and then filled with monomer emulsion containing 180 mg of sodium dodecylsulfate (SDS), 434 g of deionized water, 7.2 g of destabilized methyl methacrylate (MMA) and 0.8 g of allyl methacrylate (ALMA). The polymerization was initiated by adding 20 mg of sodium disulfite (NaDS), 150 mg of sodium persulfate (NaPS) and 50 mg of NaDS in this order (each component is dissolved in 5 mL of water). The polymerization ran for 5 h at 75 °C before the dispersion was cooled down to ambient temperature for storage and further use.

Synthesis of cross-linked PMMA-co-PFcMA particles

2-(Methacryloyloxy)-ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) containing particles were synthesized by starved feed emulsion polymerization. A 250 mL vessel equipped with a stirrer, a reflux condenser and nitrogen feeding was filled with 75 g of the above mentioned seed particle dispersion and 30.5 g deionized water and then heated to 88 °C. 10 min after addition of 250 mg of VA-086 in 10 g of water, a monomer emulsion containing 110 mg of SDS, 110 mg of Dowfax 2A1, 45 g of water, 28.5 g of MMA, 13.9 g of FcMA and 4.6 g of ALMA was added at a constant flow rate of 0.2 mL min⁻¹. After complete addition of monomer emulsion, the reaction was finished by holding the temperature for an additional hour.

Synthesis of SiO₂@FcMA-co-MMA particles

In a typical procedure, 20 g of FcMA-containing dispersion (22.7 wt%) and 9.2 g water were filled in a 50 mL vessel with a stirrer, a reflux condenser and nitrogen feeding. The mixture was stirred at 88 °C and buffered at pH 7–7.5 using 0.8 mL of a sodium dihydrogen phosphate (2% aqueous) and sodium bicarbonate (2% aqueous) buffer. After adding 50 mg of VA-086, a monomer emulsion with 0.12 g of ALMA, 1.2 g of MMA, 2.4 g of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, 10 mg of SDS, 2.5 g of water, 0.18 mL of buffer solution was fed at a constant flow rate of 50 µL min⁻¹. After complete addition of monomer emulsion, the reaction was finished by holding the temperature for 30 min. In a subsequent step, the particles were transferred in a Stöber process. Typically, 31.5 g of latex was mixed with 840 mL of ethanol and 48 g of ammonia solution (25 vol%). Then 30 g of tetraethoxyorthosilicate (TEOS) diluted in 30 mL of ethanol were added and the dispersion was gently stirred at ambient temperature for 16 h.

TMES functionalization for the silica shell nanoparticles

For TMES functionalization, 20 g of dispersion of silica/polymer hybrid particles obtained from the previous step was treated with 0.7 mL of ethoxytrimethylsilane at ambient temperature and heated to 60 °C for one hour. Excess of TMES and solvent

was evaporated in a vacuum. After drying, the obtained hybrid particles in vacuum were tempered at 500 °C for 5 h.

Elastomeric opal film preparation

Analogous to particles from the Stöber process, 4 g of magnetic hollow spheres were dispersed in ammoniacal ethanol and hydrophobized by TMES functionalization. After drying, the particles were dispersed in 70 g of water with 10 mg of Dowfax 2A1 by ultrasonication. The dispersion was filled in a 250 mL vessel with a stirrer, a reflux condenser and nitrogen feeding and heated up to 75 °C. After addition of 30 mg of NaPS in 3 g of water, the following emulsions were added with a constant flow rate of 0.1 mL min⁻¹. Emulsion 1: 2 g water, 5 mg Dowfax 2A1, 0.3 g MMA, 0.03 g ALMA, 0.01 g MEMO. Emulsion 2: 9.5 g water, 5 mg Dowfax 2A1, 0.9 MMA, 0.1 g ALMA. Emulsion 3: 23 g water, 15 mg Dowfax 2A1, 4.9 g ethyl acrylate (EA), and 2.1 g benzyl methacrylate (BzMA). After complete addition of monomer emulsion, the reaction was finished by maintaining the temperature for an additional hour.

For the preparation of elastomeric opal films, the obtained core/shell particles were precipitated in methanol, containing a small amount of saturated sodium chloride solution. The precipitate was filtered, water washed and dried under reduced pressure. In a microextruder (micro, DSM Research) at 130 °C, the resulting elastomeric mass was compacted and (optionally) mixed with benzophenone (3 wt%). A 3 g portion of the rubbery polymer was covered with a PET film and heated to 140 °C between the plates of a Collin laboratory press. Melt flow was induced by applying 180 bar for 3 min, resulting in an elastomeric opal film of about 15 cm in diameter.

Double-inverse opal film preparation

Magnetic hollow spheres were treated as described for elastomeric opal films. Only instead of the EA/BzMA emulsion, a MMA/ALMA emulsion was added. The amount of emulsion is dependent on the desired shell thickness.

Vertical deposition was conducted as described in the literature.¹¹ Typically, in a 30 mL beaker 1 g of a 2.5 wt% dispersion was added to 20 g of water and 0.2 g of a 1 h stirring solution of TEOS, 0.1 M HCl and ethanol (2 : 2 : 3) – in the case of the TiO₂ matrix, 0.2 g of a 50% TiBALDH-solution is used instead. Then, a glass slide is vertically positioned in the beaker and water evaporates within two days at 65 °C in an oven. The polymeric component is removed by heat treating the glass slide for 2 h at 500 °C.

Yolk-shell particle synthesis

A second silica shell on silica/polymer particles is formed analogous to the first silica shell, described above. This includes TMES functionalization, calcination and elastomeric film formation (with an EA shell instead of EAcoBzMA).

Instrumentation

All solid-state NMR spectra were recorded at room temperature on a Bruker Avance III HD 600 spectrometer equipped with a 4 mm broad band H/X probe. ¹H spectra were recorded at 600.12 MHz,

^{13}C spectra at 150.92 MHz and ^{29}Si spectra at 119.22 MHz. All spectra were referenced to TMS employing adamantane as external standard for ^{13}C (38.5 ppm) and TSP as external standard for ^1H (0 ppm) and ^{29}Si (0 ppm). ^{13}C CP-MAS spectra were recorded utilizing ramped CP-MAS sequences⁴⁰ at a spinning rate of 11 kHz employing a contact time of 2 ms and a recycle delay of 4 s. ^{29}Si CP-MAS spectra were recorded at 8 kHz spinning employing a contact time of 2 ms and a recycle delay of 2 s. Tppm decoupling⁴¹ was applied during data acquisition. T_1 times for ^{29}Si were measured employing a saturation recovery experiment with a 90° saturation pulse train containing 3.5 μs pulses and a pulse spacing of 5 ms to ensure saturation of the z -magnetization. According to the calculated T_1 times for quantitative NMR experiments single pulse excitation with a 1.5 μs excitation pulse was performed employing a recycle delay of $3 \times T_1$ to ensure full build up of the signal for quantification.

Zeta potential measurements were performed on a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK).

TEM experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded using a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS.

For UV/Vis measurements a deuterium/tungsten halogen lamp (HL-2000, Ocean optics) was used. Angle-dependent reflection measurements were carried out using a custom-built goniometer setup. For calcination, the particles were treated in a Nabertherm LT 5/11 high temperature oven. TGA was performed on a Mettler TGA1 from 30 $^\circ\text{C}$ to 700 $^\circ\text{C}$ with 10 K min^{-1} . For the AFM experiments, a Dimension Icon atomic force microscope (Bruker AXS, Santa Barbara, CA) was used for acquiring the lift mode images. Topography imaging was accomplished in the amplitude modulation mode. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ areas were scanned with a scan rate of 0.5–1.5 Hz and a lateral resolution of 512×512 pixel. Cobalt coated cantilevers of the type PPP-MFM were purchased from Nanoandmore (Wetzlar, Germany). The fundamental resonant frequency and the quality factor of the cantilever in air were $f_0 = 75 \text{ kHz}$ and $Q = 265$, respectively. The force constant of the cantilever $k = 3.5 \text{ N m}^{-1}$ was measured by the thermal noise method.⁴² For the demagnetization, the cantilever was heated in a furnace (THERMCONCEPT, Bremen, Germany) to 1200 $^\circ\text{C}$, well-above the Curie temperature of cobalt (1120 $^\circ\text{C}$).⁴³ The cantilever was then kept heated at 1200 $^\circ\text{C}$ for 5 min before slowly cooling down to room temperature (approx. within 3 h) by switching off the furnace. For the re-magnetization, the cantilever was mounted on top of a standard permanent magnet for 3 min. It is worth-mentioning that no external magnetic field was applied to the samples. Thus, the magnetic stray field of the cantilever only magnetized the particles at the sample surface. Topography images were first-order flattened to correct for sample tilt and thermal drift during imaging. Phase images were zero-order flattened excluding the particle areas in order to set the background phase to zero. To estimate the phase shift of the particles, we drew averaged cross-sectional profiles across the particles over an area of $200 \times 20 \text{ nm}^2$ each.

Acknowledgements

The authors want to thank Johannes Klitsch for energetic support in synthetic work and Andreas Geißler for zeta potential measurements. Further acknowledgements apply to Wako Chemicals GmbH for donating the VA-086 initiator and we thank Prof. G. Buntkowsky (TU Darmstadt) for generous allocations of measurement time to perform the multinuclear solid-state NMR experiments. The authors cordially thank Prof. M. Biesalski and his group (Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry Department, TU Darmstadt) for analytical support. M. G. acknowledges the “Fonds der Chemischen Industrie” and the Max-Buchner Foundation (Dechema).

Notes and references

- 1 K. R. Phillips, G. T. England, S. Sunny, E. Shirman, T. Shirman, N. Vogel and J. Aizenberg, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 281–322.
- 2 N. Zhao, Z. Wang, C. Cai, H. Shen, F. Liang, D. Wang, C. Wang, T. Zhu, J. Guo, Y. Wang, X. Liu, C. Duan, H. Wang, Y. Mao, X. Jia, H. Dong, X. Zhang and J. Xu, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6994–7017.
- 3 J. Wang, Y. Zhang, S. Wang, Y. Song and L. Jiang, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 405–415.
- 4 Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, C. Zhu and Z. Gu, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3297–3317.
- 5 R. O. Prum, R. Torres, C. Kovach, S. Williamson and S. M. Goodman, *J. Exp. Biol.*, 1999, **202**, 3507–3522.
- 6 N. Kumano, T. Seki, M. Ishii, H. Nakamura and Y. Takeoka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 4012–4015.
- 7 K. R. Phillips, N. Vogel, Y. Hu, M. Kolle, C. C. Perry and J. Aizenberg, *Chem. Mater.*, 2014, 1622–1628.
- 8 K. Rhee do, B. Jung, Y. H. Kim, S. J. Yeo, S. J. Choi, A. Rauf, S. Han, G. R. Yi, D. Lee and P. J. Yoo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 9950–9954.
- 9 J. Kim, S. A. Bencherif, W. A. Li and D. J. Mooney, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 1578–1586.
- 10 M. Retsch and U. Jonas, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 5381–5389.
- 11 B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage and J. Aizenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2010, **107**, 10354–10359.
- 12 Y. Takeoka, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 6059–6074.
- 13 C. Fenzl, T. Hirsch and O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 3318–3335.
- 14 C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann and M. Rehahn, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2309–2318.
- 15 D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 2583–2590.
- 16 J. Ge and Y. Yin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 1492–1522.
- 17 C. G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J. J. Baumberg and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 2204–2214.
- 18 I. Lee, D. Kim, J. Kal, H. Baek, D. Kwak, D. Go, E. Kim, C. Kang, J. Chung, Y. Jang, S. Ji, J. Joo and Y. Kang, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4973–4977.
- 19 X. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich and S. A. Asher, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1249–1256.

- 20 H. Hu, H. Zhong, C. Chen and Q. Chen, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 3695.
- 21 J. Ge, J. Goebel, L. He, Z. Lu and Y. Yin, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4259–4264.
- 22 J. Ge and Y. Yin, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5041–5045.
- 23 J. Ge, S. Kwon and Y. Yin, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5777.
- 24 J. Ge, L. He, Y. Hu and Y. Yin, *Nanoscale*, 2011, **3**, 177–183.
- 25 D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu and M. Gallei, *Langmuir*, 2014, **30**, 1204–1209.
- 26 S. Vowinkel, C. G. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2016, DOI: 10.1039/C5TC03483C.
- 27 O. W. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies and D. Schiffmann, *Silica*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- 28 J. McElwee, R. Helmy and A. Y. Fadeev, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **285**, 551–556.
- 29 A. Grünberg, Y. P. Xu, H. Breitzke and G. Buntkowsky, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 6993–6998.
- 30 K. Albert and E. Bayer, *J. Chromatogr.*, 1991, **544**, 345–370.
- 31 V. I. Bakmutov, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 530–562.
- 32 V. I. Bakmutov, B. G. Shpeizer and A. Clearfield, *Magn. Reson. Chem.*, 2006, **44**, 985–988.
- 33 C. G. Schäfer, S. Vowinkel, G. P. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J. J. Schneider and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7960.
- 34 C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stuhn and M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 1852–1860.
- 35 C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn and M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 10623–10632.
- 36 C. Dietz, E. T. Herruzo, J. R. Lozano and R. Garcia, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 125708.
- 37 P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang and V. L. Colvin, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2132–2140.
- 38 Y. Vasquez, M. Kolle, L. Mishchenko, B. D. Hatton and J. Aizenberg, *ACS Photonics*, 2014, **1**, 53–60.
- 39 M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2012, **45**, 8970–8981.
- 40 G. Metz, X. L. Wu and S. O. Smith, *J. Magn. Reson., Ser. A*, 1994, **110**, 219–227.
- 41 A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi and R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 6951–6958.
- 42 H. J. Butt and M. Jaschke, *Nanotechnology*, 1995, **6**, 1–7.
- 43 B. Chatterjee, *Thin Solid Films*, 1977, **41**, 227–233.

Supporting Information for the manuscript

The Pivotal Step of Nanoparticle Functionalization for the Preparation of Functional and Magnetic Hybrid Opal Films

D. Scheid^a, D. Stock^a, T. Winter^a, T. Gutmann^{b,*}, C. Dietz^{c,d}, and M. Gallei^{a,*}

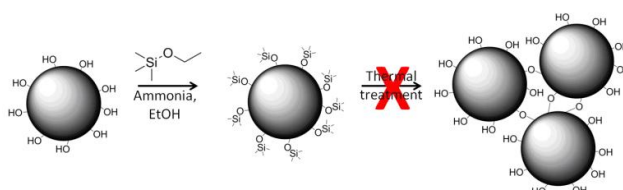


Fig. S1 Modification of silica surface with TMES avoiding inter-particle condensation reactions.

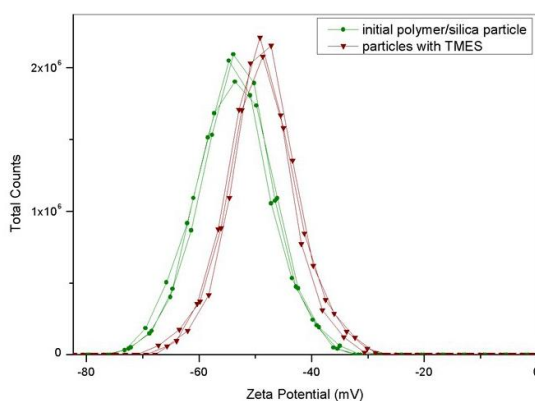


Fig. S2. Zeta potential of initial hybrid particles and TMES-modified particles.

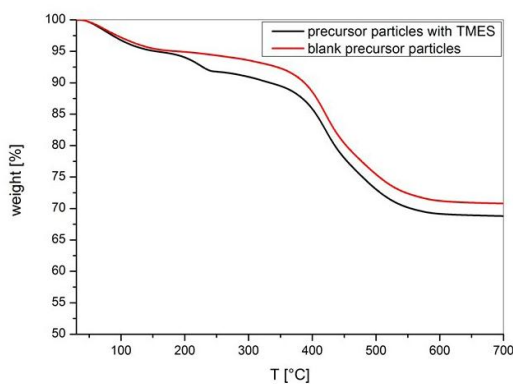


Fig. S3. TGA measurement of bare polymer/silica particles and particles modified with TMES.

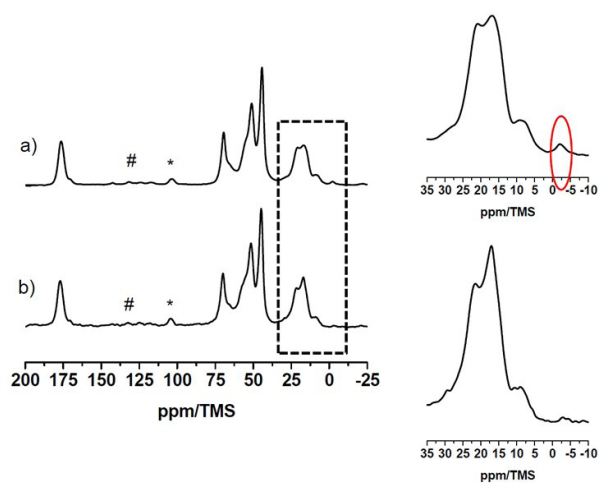


Fig. S4. ^{13}C CP MAS spectra measured at 11 kHz spinning with a contact time of 2 ms of a) sample TMES, and b) sample Stöber. Note: Signals marked with # and * are spinning sidebands.

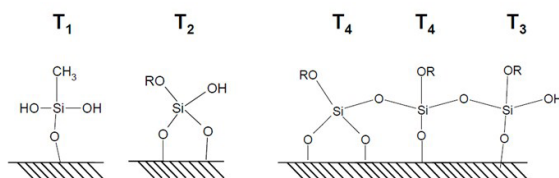


Fig. S5. Structural assignment of T_n groups (derived from Albert *et al.*).²⁵

Table S1. T_1 relaxation times for ^{29}Si extracted by biexponential fit of the data from saturation recovery experiments.

Sample Name	T1 short	T1 long
Sample TMES	15.4 s	134.4 s
Sample Stöber	1.9 s	62.1 s
Sample Nanorattle 500°C	1.5 s	31.5 s

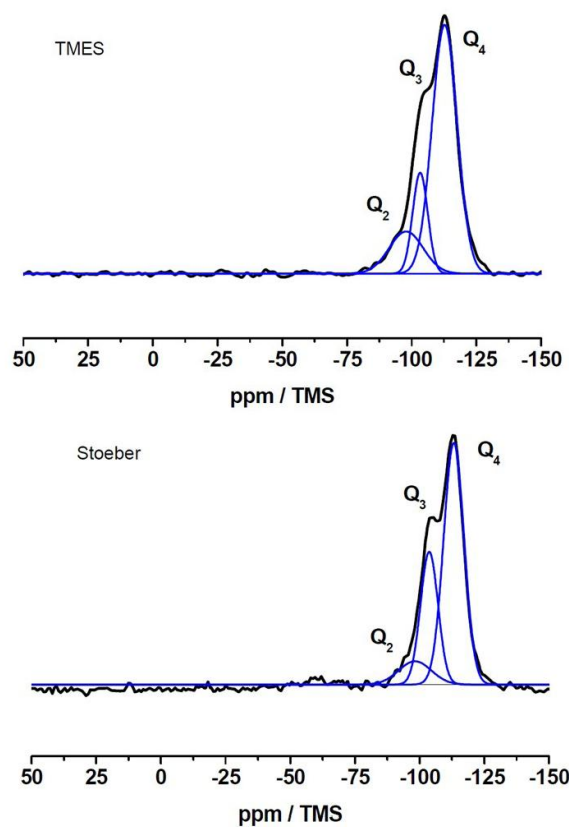


Fig. S6. ^{29}Si MAS spectra measured at 8 kHz spinning for quantification of Q_n groups for sample TMES measured with $d1=412\text{s}$ and sample Stöber with $d1=300\text{s}$

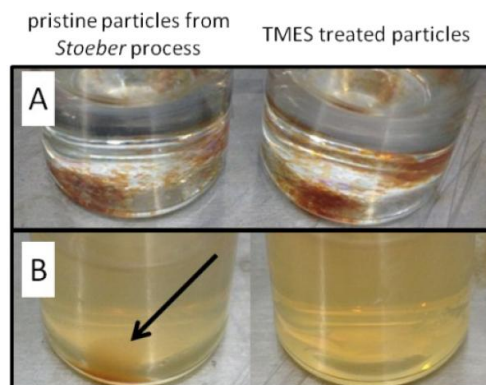


Fig. S7. Dispersions of the pristine particles obtained from the Stöber process (left) and particles treated with TMES (right) in water (after thermal treatment for 5 h at 500 °C) are compared before (A) and after

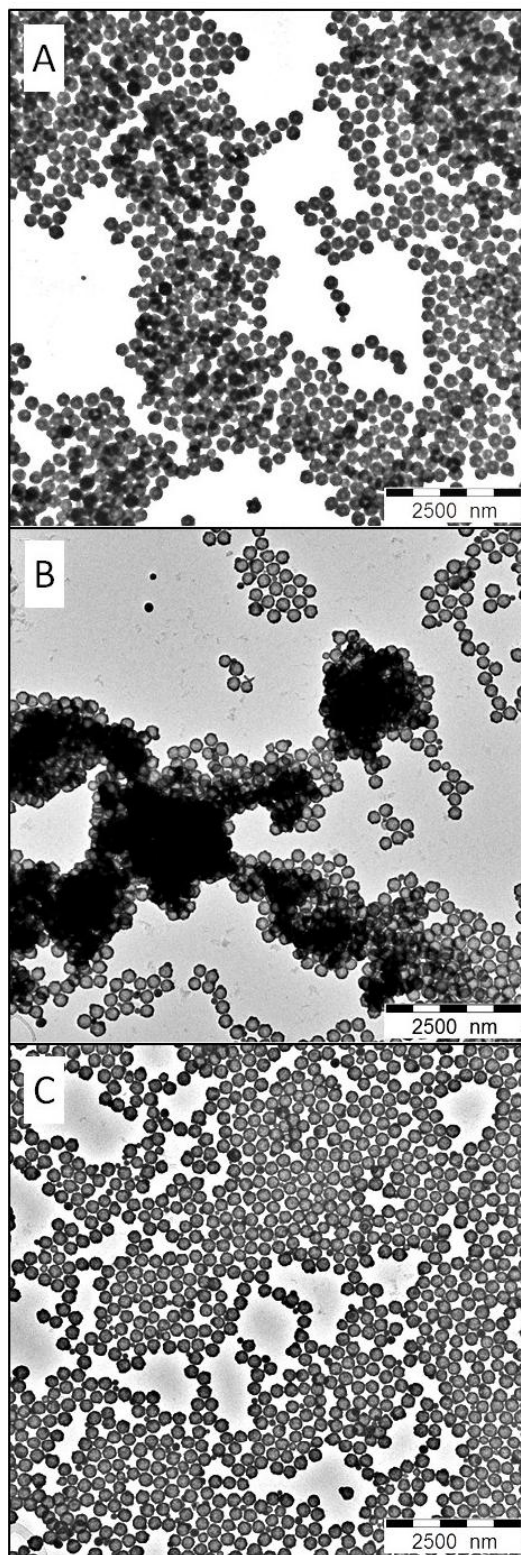


Fig. S8. TEM image of the particle dispersions in water on carbon-coated copper grids after drying using the drop-cast method for the initial polymer/silica particle sample (A), after thermal treatment 5h, 500°C (B) and TMES modified particles after thermal treatment (C).

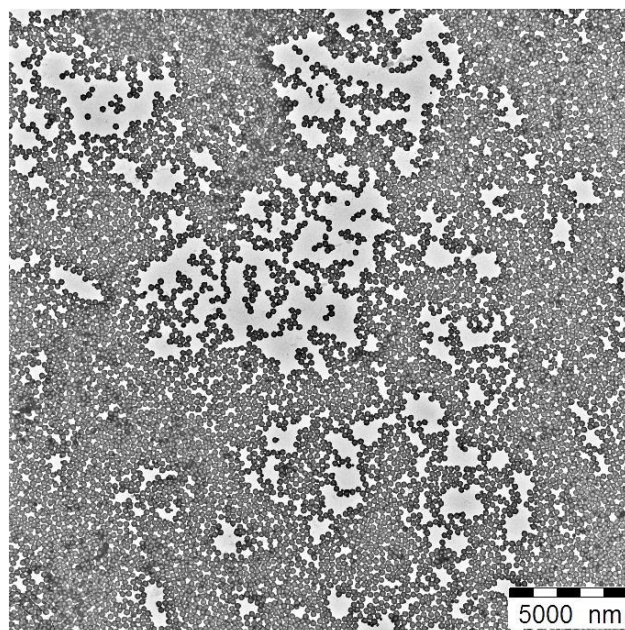


Fig. S9. TEM image of TMES-modified silica particles after thermal treatment and dispersing in water on carbon-coated copper grid after drying using the drop-cast method.

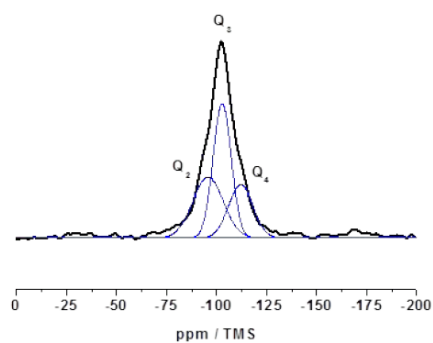


Fig. S10. ^{29}Si CP-MAS spectra of nanorattles after heat treatment at 500 °C.

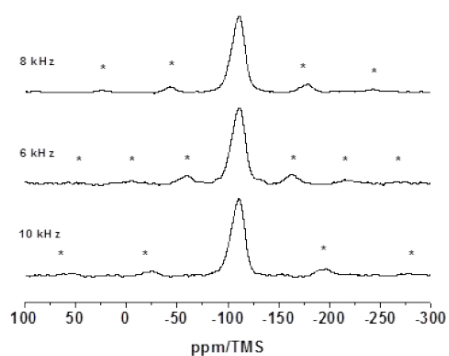


Fig. S11. ^{29}Si MAS spectra measured at different spinning rates employing a recycle delay of 2.5s and 5400 scans for the 8 kHz respectively 1536 scans for the 6 and the 10 kHz spectra.

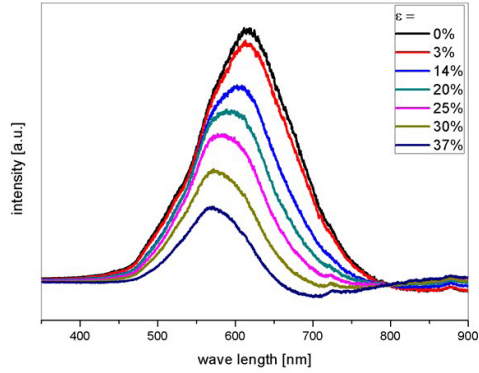


Fig. S12. Reflection spectra of elastomeric opal film dependent on strain ϵ .

Table S2. Calculation of reflected wave lengths λ_{111} and relative reflectivity R for various opal film materials and particle diameter.

material	particle diameter	reflected wave length	relative reflectivity
Opal film PE/SiO ₂	670 nm	1430 nm	0.005
Opal film PE/SiO ₂	350 nm	745 nm	0.005
Opal film PEcoPBzMA/SiO ₂	350 nm	755 nm	0.071
Inversopal SiO ₂ /air	350 nm	628 nm	0.998

The reflected wave length λ_{111} was calculated according to the following equation¹:

$$\lambda_{111} = 2d \sqrt{\frac{3}{2} n_{eff} \sin \delta}$$

The relative reflectivity R is calculated according to the following equation²:

$$R = \left[\frac{(n_0 - n_s \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N})^2}{(n_0 + n_s \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N})^2} \right]$$

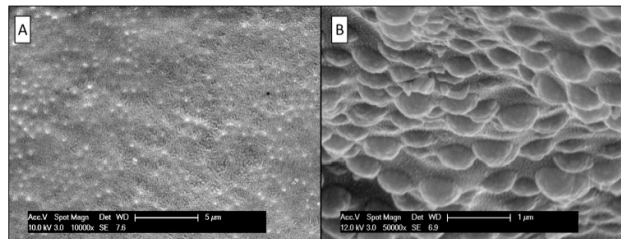


Fig. S13. SEM image of polymer film surface (A) and cross section (B) of elastomeric polymer film containing yolk/shell particles.

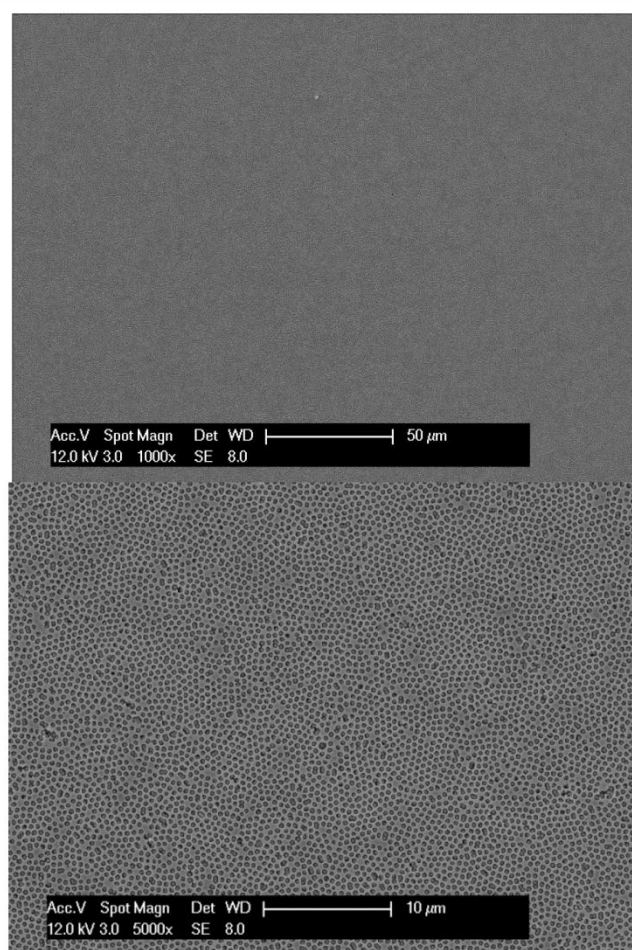


Fig. S14. SEM topography image of double inverse opal film.

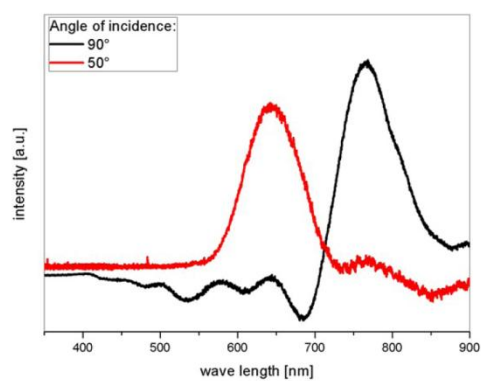


Fig. S15. UV/Vis reflection spectra of double-inverse opal film prepared by vertical deposition at 90° and 50° angle of incidence.

References

1. L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno and K. Clays, *Chemical reviews*, 2012, **112**, 2268-2285.
2. J. Ge and Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2011, **50**, 1492-1522.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, mit 2-Methacryloyloxy-Ethyl-Ferrocencarboxylat (FcMA) ein Ferrocen-haltiges Monomer erfolgreich in die sequentielle semikontinuierliche Saat-Emulsionspolymerisation einzuführen. Somit war es möglich submikroskopische, Metallopolymere haltige, monodisperse Kern-Schale-Partikel herzustellen. Die Ferrocen-Funktion eröffnete die Verwendung dieser Partikel als redox- und magneto-responsive Kolloide und deren Überführung in entsprechende responsive Opal-Strukturen konnte demonstriert werden.

Das FcMA Monomer konnte über eine Synthese ausgehend von Ferrocen im zweistelligen Grammmaßstab problemlos hergestellt werden, sodass es sich für die Verwendung in der starved-feed Emulsionspolymerisation für die vorgesehenen Anwendungen sehr gut eignet. Der für die Polymerisation von FcMA notwendige Wechsel von den üblichen Initiatoren auf Basis der Peroxodischwefelsäure zu wasserlöslichen Azo-Verbindungen konnte durch die Etablierung des VA-086 umgesetzt werden. Somit war es möglich monodisperse Partikel auf Basis von PFcMA-Copolymeren über dieses Verfahren herzustellen.

Die Redox-Responsivität wurde durch zwei unterschiedliche Anwendungen demonstriert. Zum einen wurde die Verschalung von unvernetzten PMMA-Kernen mit einer vernetzten PFcMA-co-PMMA-Schale zur Herstellung redox-responsiver Hohlkugeln genutzt. Deren Kavitäten waren für die Einlagerung und kontrollierte Freisetzung eines Farbstoffs zugänglich. Die Kerne aus linearem PMMA konnten durch einfache Extraktion mit Aceton entfernt werden und der entstandene Hohlraum wurde mit Brillantgrün gefüllt. Die Überführung der gequollenen Kapseln in Wasser führte zum Einschluss des Farbstoffs, der durch Lösungsmittel- und Oxidations-induzierte Quellung gezielt wieder freigegeben werden konnte.

Zum anderen wurden vernetzte PS-Partikel mit einer weichen PFcMA-co-PEA-Schale über das Schmelzescher-Verfahren zur Darstellung elastomerer Opalfilme genutzt. Die winkelabhängige Reflexionsfarbe konnte über Redox-Prozesse und dehnungsinduziert geschaltet und die Schaltung durch UV/Vis-Spektren in Reflexion verifiziert werden. Für die Verwendung dieser großflächig herstellbaren, freistehenden, redox-responsiven Opalfilme für elektronisch schaltbare Bauteile müsste eine elektrische Leitfähigkeit des Films geschaffen werden. Deng et al. zeigten kürzlich eine verbesserte Dispergierbarkeit von elektrisch leitfähigen mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) durch Polymere mit Ferrocen in der Seitenkette, sodass eine Perkolation mit relativ geringem MWCNT-Zusatz denkbar ist.^[251] Alternativ müsste ein Elektrolyt für den Ladungstransport sorgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies durch Cyclovoltammetrie-Experimente erfolgreich demonstriert. Die Reflexion der untersuchten Opalfilme befand sich jedoch, gequollen durch die Elektrolytlösung, deutlich außerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs. Die hier entwickelte Syntheseroute ermöglicht allerdings eine

hohe Variabilität der Partikelgröße und dem Vernetzungsgrad des fertigen Films, sodass der Weg zur Herstellung geeigneter Opalfilme geebnet ist.

Monodisperse, magnetisch ansprechbare Partikel konnten über die Nutzung der Metallopolymere als keramische Präkursoren dargestellt werden. Aus dieser Herangehensweise wurde eine gänzlich neuartige Syntheseroute für komplexe hierarchisch aufgebaute Partikel- und Opalstrukturen entwickelt, wobei die magnetische Eisenspezies in monodispersen SiO₂-Hohlkugeln für deren Ansprechbarkeit sorgt.

Als zentrale Herausforderung wurde die Oberflächenfunktionalisierung der Polymer/SiO₂-Partikel mit Trimethylethoxysilan (TMES) entwickelt, um die Dispergierbarkeit der magnetischen Partikel nach der Keramisierung zu gewährleisten. Dadurch wurde deren Überführung in die Emulsionspolymerisation und der Aufbau entsprechender Partikel- und Opalstrukturen erst möglich. Das monofunktionelle Silan verhindert während der thermischen Umsetzung der polymeren Komponente zum Eisenoxid die interpartikuläre Kondensation der Oberflächenhydroxidgruppen. Ohne die Funktionalisierung führt diese Reaktion zu stabilen Agglomeraten, welche die Bildung kolloidaler Kristalle stören.

Dieser präparative Durchbruch ermöglichte die Polymer-Verschalung der magnetischen SiO₂-Partikel über die starved-feed Saat-Emulsionpolymerisation, sodass die resultierenden hybriden Kolloide für unterschiedliche Darstellungsmethoden von magnetisch ansprechbaren Opalstrukturen verfügbar waren. Über das Schmelzescher-Verfahren konnten elastomere Opalfilme mit hochgeordneten Eisenoxid/SiO₂-Partikeln und „Yolk/Shell“-Partikeln mit beweglichen Kernen hergestellt werden. Die magnetische Ansprechbarkeit der Partikel wurde mittels magnetischer Rasterkraftmikroskopie verifiziert. Weiterhin konnten PMMA-verschalte Partikel über die vertikale Abscheidung zur Generierung großflächig defektfreier, offenporiger Doppelinversopale genutzt werden, deren Matrix in Abhängigkeit des keramischen Vorläufers aus Siliciumdioxid oder aus Titandioxid bestand.

Allerdings hat sich auch herausgestellt, dass der Magnetismus in den untersuchten Opalfilmen nur sehr gering ist, wodurch für deren Schaltung sehr starke Felder benötigt werden. Der magnetische Anteil kann durch optimierte Verbrennungsprogramme in entsprechender Atmosphäre oder nachträglich durch Reduktion des zu großen Teilen entstehenden Hämatits maximiert werden, um die Ansprechbarkeit durch ein externes Magnetfeld zu erhöhen.^[252-253] Es wurde deutlich, dass größere Probemengen, wie sie für die Herstellung elastomerer Opalfilme notwendig sind, beim Kalzinieren zu inhomogenen Produkten hinsichtlich der magnetischen Ansprechbarkeit führten. Kleine Probemengen, etwa aus den thermogravimetrischen Analysen, zeigten hingegen eine einheitliche und sehr starke magnetische Responsivität. Auch die Übertragung der erarbeiteten Syntheseroute auf Monomere mit höherer keramischer, insbesondere magnetischer Ausbeute, wie beispielsweise Methacrylate mit Cobalt-Spezies ist denkbar.^[181]

Zusammengefasst konnte erstmals die Einführung eines Ferrocen-haltigen Monomers in die starved-feed Emulsionspolymerisation genutzt werden, um redox- und magneto-responsive monodisperse Kolloide herzustellen. Die Verwendung dieser Kolloide ermöglicht die oxidative Freisetzung von Wirkstoffen aus Nanokapseln sowie die großflächige Herstellung redox-responsiver elastomerer Opalfilme, deren potentielle Anwendungen vor allem im Bereich der Sensorik und Displaytechnologie anzusiedeln ist. Weiterhin ist es gelungen, eisenhaltige präkeramische Polymer/SiO₂-Hybridpartikel über eine Kalzinierung in monodisperse, magnetisch ansprechbare Partikel zu überführen und diese zur Herstellung entsprechender Opalstrukturen zu nutzen. Die Ausarbeitung dieser neuartigen Darstellungsstrategie magnetisch ansprechbarer Opal- und Doppelinversopalfilme eröffnet neben der magnetisch induzierten Farbänderung außerdem den Weg zur Schaltung vollständiger photonischer Bandlücken für rein optische Schalter, wie sie für Doppelinversopale mit hochbrechender Matrix vorhergesagt werden.^[43-44]



9 Anhang

9.1 Genehmigungen für die Verwendung von Abbildungen anderer Verlage

NATURE PUBLISHING GROUP LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Aug 26, 2016

This Agreement between Daniel Scheid ("You") and Nature Publishing Group ("Nature Publishing Group") consists of your license details and the terms and conditions provided by Nature Publishing Group and Copyright Clearance Center.

License Number	3921270852766
License date	Aug 03, 2016
Licensed Content Publisher	Nature Publishing Group
Licensed Content Publication	Nature
Licensed Content Title	Colour of Precious Opal
Licensed Content Author	J. V. SANDERS
Licensed Content Date	Jan 1, 0019
Licensed Content Volume Number	204
Licensed Content Issue Number	4964
Type of Use	reuse in a dissertation / thesis
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	1
Figures	Fig. 7
Author of this NPG article	no
Your reference number	
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-responsive Kern-Schale-Partikel über die Emulsionspolymerisation Ferrocen-haltiger Monomere
Expected completion date	Oct 2016
Estimated size (number of pages)	150
Requestor Location	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, other 64625 Germany Attn: Daniel Scheid
Billing Type	Invoice
Billing Address	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, Germany 64625 Attn: Daniel Scheid
Total	0.00 USD

Abbildung 2-1: Fotografie (links) und REM-Aufnahme (rechts) eines Opaledelsteins. Diese Abbildung wurde übernommen von Sanders^[19] mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“.

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Aug 26, 2016

This Agreement between Daniel Scheid ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	3921250589286
License date	Aug 03, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Advanced Materials
Licensed Content Title	Materials Aspects of Photonic Crystals
Licensed Content Author	C. López
Licensed Content Date	Oct 16, 2003
Licensed Content Pages	26
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Fig. 2
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-responsive Kern-Schale-Partikel über die Emulsionspolymerisation Ferrocen-haltiger Monomere
Expected completion date	Oct 2016
Expected size (number of pages)	150
Requestor Location	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, other 64625 Germany Attn: Daniel Scheid
Publisher Tax ID	EU826007151
Billing Type	Invoice
Billing Address	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, Germany 64625 Attn: Daniel Scheid
Total	0.00 USD

Abbildung 2-6: Dispersionsdiagramm eines kolloidalen Kristalls aus SiO₂-Kugeln im fcc-Gitter mit der Darstellung des symmetrischen Polyeders im reziproken Raum. Die Pseudobandlücke entlang der (111)-Ebene ist mit der dunkelblauen Fläche markiert (Ausbreitungsrichtung Γ L). Diese Abbildung wurde übernommen von Lopez^[33] mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“.

NATURE PUBLISHING GROUP LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Aug 28, 2016

This Agreement between Daniel Scheid ("You") and Nature Publishing Group ("Nature Publishing Group") consists of your license details and the terms and conditions provided by Nature Publishing Group and Copyright Clearance Center.

License Number	3921260021696
License date	Aug 03, 2016
Licensed Content Publisher	Nature Publishing Group
Licensed Content Publication	Nature
Licensed Content Title	Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres
Licensed Content Author	Alvaro Blanco, Emmanuel Chomski, Serguei Grachtchak, Marta Ibasate, Sajeev John et al.
Licensed Content Date	May 25, 2000
Licensed Content Volume Number	405
Licensed Content Issue Number	6785
Type of Use	reuse in a dissertation / thesis
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	1
Figures	Figure 3
Author of this NPG article	no
Your reference number	
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-responsive Kern-Schale-Partikel über die Emulsionspolymerisation Ferrocen-haltiger Monomere
Expected completion date	Oct 2016
Estimated size (number of pages)	150
Requestor Location	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, other 64625 Germany Attn: Daniel Scheid
Billing Type	Invoice
Billing Address	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, Germany 64625 Attn: Daniel Scheid
Total	0.00 USD

Abbildung 2-7: Schematische Darstellung eines Inversopals (links) und das Dispersionsdiagramm eines Silizium-Inversopals (rechts) mit vollständiger photonischer Bandlücke (rote Fläche) und verbreiteter Pseudobandlücke entlang der (111)-Ebene (dunkelblaue Fläche). Diese Abbildung wurde übernommen von Blanco et al.^[35] mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“.

AIP PUBLISHING LLC LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Aug 26, 2016

This Agreement between Daniel Scheid ("You") and AIP Publishing LLC ("AIP Publishing LLC") consists of your license details and the terms and conditions provided by AIP Publishing LLC and Copyright Clearance Center.

License Number	3921260475552
License date	Aug 03, 2016
Licensed Content Publisher	AIP Publishing LLC
Licensed Content Publication	Applied Physics Letters
Licensed Content Title	Complete and robust bandgap switching in double-inverse-opal photonic crystals
Licensed Content Author	Durga P. Aryal, Kosmas L. Tsakmakidis, Cécile Jamois, et al.
Licensed Content Date	Jan 3, 2008
Licensed Content Volume Number	92
Licensed Content Issue Number	1
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	University or Educational Institution
Format	Print and electronic
Portion	Figure/Table
Number of figures/tables	1
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-responsive Kern-Schale-Partikel über die Emulsionspolymerisation Ferrocen-haltiger Monomere
Expected completion date	Oct 2016
Estimated size (number of pages)	150
Requestor Location	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, other 64625 Germany Attn: Daniel Scheid
Billing Type	Invoice
Billing Address	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, Germany 64625 Attn: Daniel Scheid
Total	0.00 USD

Abbildung 2-8: Schematische Darstellung zur Schaltung einer vollständigen photonischen Bandlücke in einem Doppelinversopal aus TiO_2 -Kugeln in einer Zinnsulfid-Matrix (rechts) mit den zugehörigen Dispersionsdiagrammen (links). Diese Abbildung wurde übernommen von Aryal et al.^[43] mit Genehmigung von „AIP Publishing LLC“.

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 26, 2016

This Agreement between Daniel Scheid ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	3921260891992
License date	Aug 03, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Macromolecular Rapid Communications
Licensed Content Title	Chemical Approach to Functional Artificial Opals
Licensed Content Author	Birger Lange, Friederike Fleischhaker, Rudolf Zentel
Licensed Content Date	Jun 12, 2007
Licensed Content Pages	21
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 6
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-responsive Kern-Schale-Partikel über die Emulsionspolymerisation Ferrocen-haltiger Monomere
Expected completion date	Oct 2016
Expected size (number of pages)	150
Requestor Location	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, other 64625 Germany Attn: Daniel Scheid
Publisher Tax ID	EU826007151
Billing Type	Invoice
Billing Address	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, Germany 64625 Attn: Daniel Scheid
Total	0.00 USD

Abbildung 2-9: Prinzip der Selbstanordnung monodisperser Kolloide über die vertikale Abscheidung (links) und des Spincoatings (rechts) zur Herstellung geträgerter kolloidaler Kristalle, sowie eine REM-Aufnahme einer resultierenden Opalschicht (Mitte). Diese Abbildung wurde übernommen von Lange et al.^[47] mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“.

NATURE PUBLISHING GROUP LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Aug 24, 2016

This Agreement between Daniel Scheid ("You") and Nature Publishing Group ("Nature Publishing Group") consists of your license details and the terms and conditions provided by Nature Publishing Group and Copyright Clearance Center.

License Number	3921261147010
License date	Aug 03, 2016
Licensed Content Publisher	Nature Publishing Group
Licensed Content Publication	Nature Materials
Licensed Content Title	Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials
Licensed Content Author	Martien A. Cohen Stuart, Wilhelm T. S. Huck, Jan Genzer, Marcus Müller, Christopher Ober, Manfred Stamm
Licensed Content Date	Jan 22, 2010
Licensed Content Volume Number	9
Licensed Content Issue Number	2
Type of Use	reuse in a dissertation / thesis
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	1
High-res required	no
Figures	Figure 1
Author of this NPG article	no
Your reference number	
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-responsive Kern-Schale-Partikel über die Emulsionspolymerisation Ferrocen-haltiger Monomere
Expected completion date	Oct 2016
Estimated size (number of pages)	150
Requestor Location	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, other 64625 Germany Attn: Daniel Scheid
Billing Type	Invoice
Billing Address	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, Germany 64625 Attn: Daniel Scheid
Total	0.00 USD

Abbildung 4-1: Übersichtgrafik zur Verwendung Stimuli-responsiver Polymere in übergeordneten Nanostrukturen. Diese Abbildung wurde übernommen von Stuart et al.^[134] mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“.

9.2 Genehmigungen für die Verwendung von eigenen Publikationen anderer Verlage

Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films

D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 2583

DOI: 10.1039/C3TC32525C

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence](#). Material from this article can be used in other publications provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC.
- For reproduction of material from PCCP:
[Original citation] - Published by the PCCP Owner Societies.
- For reproduction of material from PPS:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC.
- For reproduction of material from all other RSC journals:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).

Kapitel 7.1, Redox-responsive elastomere Opalfilme (Originaltitel: „Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based colloidal crystal films“, herausgegeben von “The Royal Society of Chemistry”). Übernommen mit Genehmigung von “The Royal Society of Chemistry”.

JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Aug 08, 2016

This Agreement between Daniel Scheid ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	3924220498074
License date	Aug 08, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Macromolecular Rapid Communications
Licensed Content Title	Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for Redox-Controlled Release
Licensed Content Author	Daniel Scheid,Moritz von der L��he,Markus Gallei
Licensed Content Date	Aug 5, 2016
Licensed Content Pages	1
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-responsive Kern-Schale-Partikel ��ber die Emulsionspolymerisation Ferrocen-haltiger Monomere
Expected completion date	Oct 2016
Expected size (number of pages)	150
Requestor Location	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, other 64625 Germany Attn: Daniel Scheid
Publisher Tax ID	EU826007151
Billing Type	Invoice
Billing Address	Daniel Scheid Wilhelm-Euler-Str. 7a Bensheim, Germany 64625 Attn: Daniel Scheid
Total	0.00 USD

Kapitel 7.2, Redox-responsive Nanokapseln (Originaltitel: „Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for Redox-Controlled Release“, herausgegeben von “John Wiley and Sons”).   bernommen mit Genehmigung von “John Wiley and Sons”.



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Single-Source Magnetic Nanorattles By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols

Author: Daniel Scheid, Gennady Cherkashinin, Emanuel Ionescu, et al

Publication: Langmuir

Publisher: American Chemical Society

Date: Feb 1, 2014

Copyright © 2014, American Chemical Society

[LOGIN](#)

If you're a **copyright.com** user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a **RightsLink user** or want to [learn more?](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2016 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com

Kapitel 7.3, Single-Source Präkursor und magnetische Nanorasseln mittels Emulsionspolymerisation (Originaltitel: „Single-Source Magnetic Nanorattles By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols“, herausgegeben von „American Chemical Society“). Übernommen mit Genehmigung von „American Chemical Society“.

The pivotal step of nanoparticle functionalization for the preparation of functional and magnetic hybrid opal films

D. Scheid, D. Stock, T. Winter, T. Gutmann, C. Dietz and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 2187

DOI: 10.1039/C5TC04388C

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence](#). Material from this article can be used in other publications provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC.
- For reproduction of material from PCCP:
[Original citation] - Published by the PCCP Owner Societies.
- For reproduction of material from PPS:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC.
- For reproduction of material from all other RSC journals:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).

Kapitel 7.4, Aufbau komplexer Partikel und Opalstrukturen basierend auf magnetischen Partikeln (Originaltitel: „The pivotal step of nanoparticle functionalization for the preparation of functional and magnetic hybrid opal films” herausgegeben von “The Royal Society of Chemistry”). Übernommen mit Genehmigung von “The Royal Society of Chemistry”.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Fotografie (links) und REM-Aufnahme (rechts) eines Opaledelsteins. Diese Abbildung wurde übernommen von Sanders ^[19] mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“.	3
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung ein-, zwei- und dreidimensionaler photonischer Strukturen mit periodisch variierendem Brechungsindex.	4
Abbildung 2-3: Schema zur Entstehung einer stehenden, gedämpften Welle durch Reflexion und konstruktiver Interferenzen beim senkrechten Auftreffen von Licht mit $\lambda = 2a$ auf die periodische Struktur eines Bragg-Spiegels (links) und der beiden möglichen Frequenzen dieser Wellen $\omega_1 = \cos x \pi a$ und $\omega_2 = \sin x \pi a$, wobei x eine ganze Zahl ist (rechts). ^[23]	5
Abbildung 2-4: Dispersionsdiagramm eines 1D photonischen Kristalls mit eingezeichneter photonischer Bandlücke (schraffierte Fläche). ^[23,28]	5
Abbildung 2-5: Kolloidaler Kristall mit eingezeichneten (111)-Ebenen und der resultierenden Periode a_{111} .	6
Abbildung 2-6: Dispersionsdiagramm eines kolloidalen Kristalls aus SiO_2 -Kugeln im fcc-Gitter mit der Darstellung des symmetrischen Polyeders im reziproken Raum. Die Pseudobandlücke entlang der (111)-Ebene ist mit der dunkelblauen Fläche markiert (Ausbreitungsrichtung ΓL). Diese Abbildung wurde übernommen von Lopez ^[33] mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“.	8
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung eines Inversopals (links) und das Dispersionsdiagramm eines Silizium-Inversopals (rechts) mit vollständiger photonischer Bandlücke (rote Fläche) und verbreiteter Pseudobandlücke entlang der (111)-Ebene (dunkelblaue Fläche). Diese Abbildung wurde übernommen von Blanco et al. ^[35] mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“.	9
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung zur Schaltung einer vollständigen photonischen Bandlücke in einem Doppelinversopal aus TiO_2 -Kugeln in einer Zinnsulfid-Matrix (rechts) mit den zugehörigen Dispersionsdiagrammen (links). Diese Abbildung wurde übernommen von Aryal et al. ^[43] mit Genehmigung von „AIP Publishing LLC“.	10
Abbildung 2-9: Prinzip der Selbstanordnung monodisperser Kolloide über die vertikale Abscheidung (links) und des Spincoatings (rechts) zur Herstellung geträgerter kolloidaler Kristalle, sowie eine REM-Aufnahme einer resultierenden Opalschicht (Mitte). Diese Abbildung wurde übernommen von Lange et al. ^[47] mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“.	12
Abbildung 2-10: Prinzip der Infiltration eines geträgerten kolloidalen Kristalls.	12
Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des sequentiellen Wachstums der Kern-Zwischenschicht-Schale Partikel für die Verwendung im Schmelzescher-Verfahren.	13
Abbildung 2-12: Foto der koagulierten Kern-Schale-Partikel (links), Prinzip des Schmelzescher-Verfahrens für die Herstellung elastomerer Opalfilme (Mitte) und Foto des resultierenden Opalfilms (rechts).	14
Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der beschriebenen Herstellungsmethoden von Inversopalen. Der Vorläufer des Matrixmaterials ist in (ii) durch kleine Kugeln dargestellt.	15
Abbildung 2-14: Einfachste Darstellung von Doppelopal- und Doppelinversopalstrukturen.	17
Abbildung 3-1: Übersicht der erreichbaren Partikelgrößenbereiche mittels verschiedener Polymerisationstechniken. ^[95-96]	21
Abbildung 3-2: Überblick der über mehrstufige Emulsionspolymerisation zugänglichen Strukturlatices.	26
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung zum Mechanismus des Partikelwachstums einschließlich der nicht-zielführenden Reaktionspfade bezüglich der Herstellung monodisperser Partikel in der Emulsionspolymerisation. ^[128]	27
Abbildung 4-1: Übersichtgrafik zur Verwendung Stimuli-responsiver Polymere in übergeordneten Nanostrukturen. Diese Abbildung wurde übernommen von Stuart et al. ^[134] mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“.	29
Abbildung 4-2: Beispiele für Stimuli-responsive Polymere unterteilt nach Art des Stimulus.	31

Abbildung 4-3: Strukturen ausgewählter Beispiele Ferrocen-haltiger Monomere, von links: Vinylferrocen, ^[148] Dimethylsila-ferrocenophan, ^[149] Ferrocen-haltiges Norbornenderivat ^[150] und Ferrocenylglycidylether. ^[151]	33
Abbildung 4-4: Reversible Redox-Reaktion von Ferrocen zum Ferrocenium, lateral an einem Polymerrückgrat gebunden.	33
Abbildung 4-5: Temperaturabhängige mikrostrukturelle Evolution präkeramischer Polymere. Diese Abbildung wurde reproduziert von Mera et al. ^[163]	34
Abbildung 4-6: Übersicht der wichtigsten Silizium-basierten präkeramischen Polymere. Diese Abbildung wurde reproduziert von Colombo et al. ^[162]	35
Abbildung 4-7: Schematische Darstellung redox-induzierter Schaltung von Durchmesser und Permeabilität kolloidaler Partikel aus Ferrocen-haltigen Polymeren (links) und Blockcopolymeren (rechts). Ferrocen-haltige Polymersegmente quellen im polaren Lösungsmittel durch die oxidativ eingeführte Ladung und nehmen somit ein größeres hydrodynamisches Volumen ein.	38
Abbildung 4-8: Strategien zur Beeinflussung der photonischen Bandlücke dreidimensionaler kolloidaler Kristalle. Diese Abbildung wurde reproduziert von Ge und Yin. ^[27]	41
Abbildung 4-9: Ausrichtung dispergierter magnetischer Partikel durch die Wirkung eines magnetischen Feldes in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration und der Stärke des magnetischen Feldes. Diese Abbildung wurde von reproduziert von Yin. ^[214]	45
Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der beiden Syntheserouten zu redox- und magneto-responsiven Materialien über die Verwendung metallhaltiger Monomere in der sequentiellen semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation.	49
Abbildung 6-2: Strukturformel des 2-Methacryloyloxy-Ethyl-Ferrocencarboxylat (FcMA).	50
Abbildung 6-3: Strukturformel des verwendeten wasserlöslichen Azo-Initiators VA-086.	52
Abbildung 7-1: Strategien zum Aufbau magnetisch-responsiver Opalstrukturen über die in Kapitel 7.3 beschriebene neue Syntheseroute.	96

Literaturverzeichnis

- [1] Schenning, A. P. H. J., *Angew. Chem.*, **2014**, 126 (42), 11310-11311.
- [2] Roblin, G., *Biol. Rev.*, **1979**, 54 (2), 135-153.
- [3] Teyssier, J.; Saenko, S. V.; van der Marel, D.; Milinkovitch, M. C., *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 6368.
- [4] Le Duigou, A.; Castro, M., *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 18105.
- [5] Bai, C.; Liu, M., *Angew. Chem.*, **2013**, 125 (10), 2742-2747.
- [6] Hofmann, T., *Chem. unserer Zeit*, **2004**, 38 (1), 24-35.
- [7] Hamley, I. W., *Angew. Chem.*, **2003**, 115 (15), 1730-1752.
- [8] Teichert, C., *Phys. Unserer Zeit*, **2003**, 34 (6), 279-286.
- [9] Bae, W.-G.; Kim, H. N.; Kim, D.; Park, S.-H.; Jeong, H. E.; Suh, K.-Y., *Adv. Mater.*, **2014**, 26 (5), 675-700.
- [10] Kinoshita, S.; Yoshioka, S., *ChemPhysChem*, **2005**, 6 (8), 1442-1459.
- [11] Gu, Z.-Z.; Fujishima, A.; Sato, O., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85 (21), 5067-5069.
- [12] Lim, C. H.; Kang, H.; Kim, S.-H., *Langmuir*, **2014**, 30 (28), 8350-8356.
- [13] Gaillou, E.; Delaunay, A.; Rondeau, B.; Bouhnik-le-Coz, M.; Fritsch, E.; Cornen, G.; Monnier, C., *Ore Geol. Rev.*, **2008**, 34 (1-2), 113-126.
- [14] Marlow, F.; Muldarisnur; Sharifi, P.; Brinkmann, R.; Mendive, C., *Angew. Chem.*, **2009**, 121 (34), 6328-6351.
- [15] Wang, S.; Huang, P.; Chen, X., *ACS Nano*, **2016**, 10 (3), 2991-2994.
- [16] Wang, M.; Yin, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 10.1021/jacs.6b02346.
- [17] Pieranski, P., *Contemp. Phys.*, **2006**, 24 (1), 25-73.
- [18] Jones, J. B.; Sanders, J. V.; Segnit, E. R., *Nature*, **1964**, 204 (4962), 990-991.
- [19] Sanders, J. V., *Nature*, **1964**, 204 (4964), 1151-1153.
- [20] Sakoda, K., *Optical Properties of Photonic Crystals*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2005**.
- [21] Armstrong, E.; O'Dwyer, C., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3 (24), 6109-6143.
- [22] Gonzalez-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Perez-Moreno, J.; Clays, K., *Chem. Rev.*, **2012**, 112 (4), 2268-2285.
- [23] Joannopoulos, J. D.; Johnson, S. G.; Winn, J. N.; Meade, R. D., *Photonic crystals - molding the flow of light*. Princeton university press, **2008**.
- [24] Galisteo-Lopez, J. F.; Ibisate, M.; Sapienza, R.; Froufe-Perez, L. S.; Blanco, A.; Lopez, C., *Adv. Mater.*, **2011**, 23 (1), 30-69.
- [25] Schäfer, C. G., Dissertation, Tu Darmstadt, **2016**.
- [26] Drach, V., *Phys. Unserer Zeit*, **2002**, 33, 6.
- [27] Ge, J.; Yin, Y., *Angewandte Chemie*, **2011**, 123 (7), 1530-1561.
- [28] Schilke, A., Dissertation, Eberhard Karls Universität zu Tübingen, **2013**.
- [29] Joannopoulos, J. D.; Villeneuve, P. R.; Fan, S., *Nature*, **1997**, 386 (6621), 143-149.
- [30] von Freymann, G.; Kitaev, V.; Lotsch, B. V.; Ozin, G. A., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42 (7), 2528-2554.
- [31] Rundquist, P. A.; Photinos, P.; Jagannathan, S.; Asher, S. A., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91 (8), 4932.
- [32] Bonifacio, L. D.; Lotsch, B. V.; Puzzo, D. P.; Scotognella, F.; Ozin, G. A., *Adv. Mater.*, **2009**, 21 (16), 1641-1646.
- [33] Lopez, C., *Adv. Mater.*, **2003**, 15 (20), 1679-1704.
- [34] Birner, A.; Wehrpohn, R. B.; Gösele, U. M.; Busch, K., *Adv. Mater.*, **2001**, 136, 377-388.
- [35] Blanco, A.; Chomski, E.; Grabtchak, S.; Ibisate, M.; John, S.; Leonard, S. W.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Miguez, H.; Mondia, J. P.; Ozin, G. A.; Toader, O.; van Driel, H. M., *Nature*, **2000**, 405 (6785), 437-440.
- [36] Busch, K.; John, S., *Phys. Rev. E: Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.*, **1998**, 58 (3), 3896-3908.
- [37] Rinne, S. A.; Garcia-Santamaria, F.; Braun, P. V., *Nat. Photonics*, **2008**, 2 (1), 52-56.
- [38] Fleischhaker, F.; Zentel, R., *Chem. unserer Zeit*, **2007**, 41 (1), 38-44.
- [39] Woldering, L. A.; Mosk, A. P.; Vos, W. L., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2014**, 90 (11), 115140.

-
- [40] Hess, O.; Hermann, C.; Klaedtke, A., *Phys. Status Solidi A*, **2003**, 197 (3), 605-619.
- [41] Spahn, P., Dissertation, TU Darmstadt, **2008**.
- [42] Aryal, D. P.; Tsakmakidis, K. L.; Hess, O., *New J. Phys.*, **2009**, 11 (7), 073011.
- [43] Aryal, D. P.; Tsakmakidis, K. L.; Jamois, C.; Hess, O., *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92 (1), 011109.
- [44] Ruhl, T.; Spahn, P.; Hermann, C.; Jamois, C.; Hess, O., *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16 (7), 885-890.
- [45] Kim, S.-H.; Yi, G.-R., *Photonic Materials for Sensing, Biosensing and Display Devices*. Springer International Publishing, **2016**.
- [46] Vogel, N.; Retsch, M.; Fustin, C. A.; Del Campo, A.; Jonas, U., *Chem. Rev.*, **2015**, 115 (13), 6265-6311.
- [47] Lange, B.; Fleischhaker, F.; Zentel, R., *Phys. Status Solidi A*, **2007**, 204 (11), 3618-3635.
- [48] Grieseböck, B.; Egen, M.; Zentel, R., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4023-4025.
- [49] Gu, Z.-Z.; Fujishima, A.; Sato, O., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 760-765.
- [50] Khunsin, W.; Amann, A.; Kocher-Oberlehner, G.; Romanov, S. G.; Pullteap, S.; Seat, H. C.; O'Reilly, E. P.; Zentel, R.; Sotomayor Torres, C. M., *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22 (9), 1812-1821.
- [51] Zhang, J.; Wang, M.; Ge, X.; Wu, M.; Wu, Q.; Yang, J.; Wang, M.; Jin, Z.; Liu, N., *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 353 (1), 16-21.
- [52] Grudinkin, S. A.; Kaplan, S. F.; Kartenko, N. F.; Kurdyukov, D. A.; Golubev, V. G., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 17855-17861.
- [53] Stein, A.; Schroden, R. C., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2001**, 5 (6), 553-564.
- [54] Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 649-666.
- [55] Zhang, Z.; Shen, W.; Ye, C.; Luo, Y.; Li, S.; Li, M.; Xu, C.; Song, Y., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22 (12), 5300-5303.
- [56] Fudouzi, H.; Xia, Y., *Langmuir*, **2003**, 19, 9653-9660.
- [57] Kim, J. H.; Kim, J. H.; Choi, K. H.; Yu, H. K.; Kim, J. H.; Lee, J. S.; Lee, S. Y., *Nano Lett.*, **2014**, 14 (8), 4438-4448.
- [58] Kanai, T.; Sawada, T., *Langmuir*, **2009**, 25 (23), 13315-13317.
- [59] Ruhl, T.; Spahn, P.; Hellmann, G. P., *Polymer*, **2003**, 44 (25), 7625-7634.
- [60] Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T., *Adv. Mater.*, **2008**, 20 (8), 1484-1487.
- [61] Snoswell, D. R.; Kontogeorgos, A.; Baumberg, J. J.; Lord, T. D.; Mackley, M. R.; Spahn, P.; Hellmann, G. P., *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter. Phys.*, **2010**, 81 (2 Pt 1), 020401.
- [62] Zhao, Q.; Finlayson, C. E.; Snoswell, D. R.; Haines, A.; Schafer, C.; Spahn, P.; Hellmann, G. P.; Petukhov, A. V.; Herrmann, L.; Burdet, P.; Midgley, P. A.; Butler, S.; Mackley, M.; Guo, Q.; Baumberg, J. J., *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 11661.
- [63] Spahn, P.; Finlayson, C. E.; Etah, W. M.; Snoswell, D. R. E.; Baumberg, J. J.; Hellmann, G. P., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21 (24), 8893-8897.
- [64] Schäfer, C. G.; Viel, B.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M.; Gallei, M., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2013**, 5 (21), 10623-10632.
- [65] Baumberg, J. J.; Pursiainen, O. L.; Spahn, P., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2009**, 80 (20), 201103-1 - 201103-4.
- [66] Pursiainen, O. L.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T., *Opt. Express*, **2007**, 15 (15), 9553-9561.
- [67] Velez, O. D.; Kaler, E. W., *Adv. Mater.*, **2000**, 12 (7), 531-534.
- [68] Aizenberg, J.; Vogel, N.; Burgess, I. B.; Kolle, M.; Shirman, T.; Utech, S.; Koay, N.; Philips, K.; Weitz, D. A. *Structurally Colored Materials with Spectrally Selective Absorbing Components and Methods for Making the Same*. WO 2015/017722 A2, **2015**.
- [69] Hatton, B.; Mishchenko, L.; Davis, S.; Sandhage, K. H.; Aizenberg, J., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2010**, 107 (23), 10354-10359.
- [70] Phillips, K. R.; Vogel, N.; Burgess, I. B.; Perry, C. C.; Aizenberg, J., *Langmuir*, **2014**, 30 (25), 7615-7620.

- [71] Schäfer, C. G.; Winter, T.; Heidt, S.; Dietz, C.; Ding, T.; Baumberg, J. J.; Gallei, M., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3 (10), 2204-2214.
- [72] Vowinkel, S.; Schafer, C. G.; Cherkashinin, G.; Fasel, C.; Roth, F.; Liu, N.; Dietz, C.; Ionescu, E.; Gallei, M., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, DOI: 10.1039/C5TC03483C.
- [73] Rhee do, K.; Jung, B.; Kim, Y. H.; Yeo, S. J.; Choi, S. J.; Rauf, A.; Han, S.; Yi, G. R.; Lee, D.; Yoo, P. J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6 (13), 9950-9954.
- [74] Yoo, W. C.; Kumar, S.; Wang, Z.; Ergang, N. S.; Fan, W.; Karanikolos, G. N.; McCormick, A. V.; Penn, R. L.; Tsapatsis, M.; Stein, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47 (47), 9096-9099.
- [75] Lee, K. T.; Lytle, J. C.; Ergang, N. S.; Oh, S. M.; Stein, A., *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15 (4), 547-556.
- [76] Watanabe, K.; Nagao, D.; Ishii, H.; Konno, M., *Langmuir*, **2015**, 31 (19), 5306-5310.
- [77] Konno, M.; Nagao, D., In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [78] Hwang, N.-M.; Jung, J.-S.; Lee, D.-K., In *Thermodynamics - Fundamentals and Its Application in Science*, InTech, **2012**; pp 371-388.
- [79] Xu, X.; Asher, S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (25), 7940-7945.
- [80] Flörke, O. W.; Graetsch, H. A.; Brunk, F.; Benda, L.; Paschen, S.; Bergna, H. E.; Roberts, W. O.; Welsh, W. A.; Libanati, C.; Ettlinger, M.; Kerner, D.; Maier, M.; Meon, W.; Schmoll, R.; Gies, H.; Schiffmann, D., In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [81] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26 (1), 62-69.
- [82] Barringer, E. A.; Bowen, H. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, 65 (12), C-199-C-201.
- [83] Demirörs, A. F.; Jannasch, A.; van Oostrum, P. D. J.; Schäffer, E.; Imhof, A.; van Blaaderen, A., *Langmuir*, **2011**, 27 (5), 1626-1634.
- [84] Goesmann, H.; Feldmann, C., *Angew. Chem.*, **2010**, 122 (8), 1402-1437.
- [85] Ding, H. L.; Zhang, Y. X.; Wang, S.; Xu, J. M.; Xu, S. C.; Li, G. H., *Chem. Mater.*, **2012**, 24 (23), 4572-4580.
- [86] Ge, J.; Hu, Y.; Biasini, M.; Beyermann, W. P.; Yin, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46 (23), 4342-4345.
- [87] Pazos-Perez, N.; Garcia de Abajo, F. J.; Fery, A.; Alvarez-Puebla, R. A., *Langmuir*, **2012**, 28 (24), 8909-8914.
- [88] Seelig, E. W.; Tang, B.; Yamilov, A.; Cao, H.; Chang, R. P. H., *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, 80 (1), 257-263.
- [89] Jiang, H.; Hu, J.; Gu, F.; Li, C., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112 (32), 12138-12141.
- [90] Velikov, K. P.; van Blaaderen, A., *Langmuir*, **2001**, 17 (16), 4779-4786.
- [91] Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J., *Chem. Commun.*, **2001**, (7), 617-618.
- [92] Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105 (19), 4065-4067.
- [93] Ye, X.; Jin, L.; Caglayan, H.; Chen, J.; Xing, G.; Zheng, C.; Doan-Nguyen, V.; Kang, Y.; Engheta, N.; Kagan, C. R.; Murray, C. B., *ACS Nano*, **2012**, 6 (3), 2804-2817.
- [94] Antonietti, M.; Tauer, K., *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204 (2), 207-219.
- [95] Arshady, R., *Colloid. Polym. Sci.*, **1992**, 270 (8), 717-732.
- [96] Tauer, K., In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [97] Overbeek, J. T. G., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1982**, 15 (3-4), 251-277.
- [98] Schacher, F. H.; Rupar, P. A.; Manners, I., *Angew. Chem.*, **2012**, 124 (32), 8020-8044.
- [99] Pinto, M. C. C.; Santos, J. G. F.; Machado, F.; Pinto, J. C., In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [100] Ono, T.; Yamada, M.; Suzuki, Y.; Taniguchi, T.; Seki, M., *RSC Adv.*, **2014**, 4 (26), 13557-13564.
- [101] Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M., *Macromolecules*, **1999**, 32 (8), 2679-2683.
- [102] Mason, T. G.; Bibette, J., *Langmuir*, **1997**, 13 (17), 4600-4613.
- [103] Candau, F.; Pabon, M.; Anquetil, J.-Y., *Colloids Surf., A*, **1999**, 153 (1-3), 47-59.

- [104] Candau, F.; Leong, Y. S.; Fitch, R. M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1985**, 23 (1), 193-214.
- [105] Kim, J.-W.; Suh, K.-D., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2008**, 14 (1), 1-9.
- [106] Kawaguchi, S.; Ito, K., In *Polymer Particles*, Springer Berlin Heidelberg, **2005**; Vol. 175, pp 299-328.
- [107] Chern, C. S., *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31 (5), 443-486.
- [108] Egen, M.; Zentel, R., *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205 (11), 1479-1488.
- [109] Goodwin, J. W.; Hearn, J.; Ho, C. C.; Ottewill, R. H., *Colloid. Polym. Sci.*, **1974**, 252, 464-471.
- [110] Duda, Y.; Vázquez, F., *Langmuir*, **2005**, 21 (3), 1096-1102.
- [111] Gauczinski, J.; Liu, Z.; Zhang, X.; Schonhoff, M., *Langmuir*, **2012**, 28 (9), 4267-4273.
- [112] Karg, M.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Hellweg, T.; Liz-Marzan, L. M., *Small*, **2007**, 3 (7), 1222-1229.
- [113] Ma, Z.; Ding, T., *Nanoscale Res. Lett.*, **2009**, 4 (10), 1236-1240.
- [114] Kekicheff, P.; Schneider, G. F.; Decher, G., *Langmuir*, **2013**, 29 (34), 10713-10726.
- [115] Rauh, A.; Honold, T.; Karg, M., *Colloid. Polym. Sci.*, **2015**, 294 (1), 37-47.
- [116] Contreras-Cáceres, R.; Sánchez-Iglesias, A.; Karg, M.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Pacifico, J.; Hellweg, T.; Fernández-Barbero, A.; Liz-Marzán, L. M., *Adv. Mater.*, **2008**, 20 (9), 1666-1670.
- [117] Bourgeat-Lami, E.; Herrera, N. N.; Putaux, J.-L.; Reculosa, S.; Perro, A.; Ravaine, S.; Mingotaud, C.; Duguet, E., *Macromol. Symp.*, **2005**, 229 (1), 32-46.
- [118] Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A., *Langmuir*, **2003**, 19, 6693-6700.
- [119] Wu, G.; Zhao, J.; Shi, H.; Zhang, H., *Eur. Polym. J.*, **2004**, 40 (11), 2451-2456.
- [120] Broadhead, T. O.; Hamielec, A. E.; MacGregor, J. F., *Makromol. Chem.*, **1985**, 10 (S19851), 105-128.
- [121] Schlüter, H.; Knipp, H.; Wieland, A. *Styrene/butadiene graft copolymer latex and heat-vulcanizable composition, containing the latter as reinforcing latex, for the production of latex foam*. US005187221A, **1993**.
- [122] Sajjadi, S., *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**, 445, 174-182.
- [123] Gonzalez-Ortiz, L. J.; Asua, J. M., *Macromolecules*, **1995**, 28 (9), 3135-3145.
- [124] Stubbs, J.; Karlsson, O.; Jönsson, J.-E.; Sundberg, E.; Durant, Y.; Sundberg, D., *Colloids Surf., A*, **1999**, 153 (1-3), 255-270.
- [125] Joensson, J.-E.; Hassander, H.; Toernell, B., *Macromolecules*, **1994**, 27 (7), 1932-1937.
- [126] Bourgeat-Lami, E.; Lang, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 197 (2), 293-308.
- [127] Pusch, J.; van Herk, A. M., *Macromolecules*, **2005**, 38 (16), 6909-6914.
- [128] Nomura, M.; Tobita, H.; Suzuki, K., In *Polymer Particles*, Springer Berlin Heidelberg, **2005**; Vol. 175, pp 1-128.
- [129] Ferguson, C. J.; Russell, G. T.; Gilbert, R. G., *Polymer*, **2002**, 43 (17), 4557-4570.
- [130] Tomovska, R.; de la Cal, J. C.; Asua, J. M., In *Monitoring Polymerization Reactions*, John Wiley & Sons, **2013**; pp 59-77.
- [131] Rao, J. P.; Geckeler, K. E., *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36 (7), 887-913.
- [132] Ramos, J.; Forcada, J., *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43 (11), 4647-4661.
- [133] Göthlich, A.; Koltzenburg, S.; Schornick, G., *Chem. unserer Zeit*, **2005**, 39 (4), 262-273.
- [134] Stuart, M. A.; Huck, W. T.; Genzer, J.; Muller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S., *Nat. Mater.*, **2010**, 9 (2), 101-113.
- [135] Lu, Y.; Xia, H.; Zhang, G.; Wu, C., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19 (33), 5952-5955.
- [136] Roy, D.; Cambre, J. N.; Sumerlin, B. S., *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35 (1-2), 278-301.
- [137] Aseyev, V.; Tenhu, H.; Winnik, F. M., *Adv. Polym. Sci.*, **2010**, 242, 29-89.
- [138] Gu, Z. Z.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Sato, O., *Adv. Mater.*, **2001**, 13 (17), 1295-1298.
- [139] Yaroshchuk, O.; Kiselev, A. D.; Zakrevskyy, Y.; Stumpe, J.; Lindau, J., *Eur. Phys. J. E*, **2001**, 6, 57-67.

- [140] Yim, K. S.; Fuller, G. G., *Phys. Rev. E: Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.*, **2003**, 67 (4 Pt 1), 041601.
- [141] Schenderlein, H.; Voss, A.; Stark, R. W.; Biesalski, M., *Langmuir*, **2013**, 29 (14), 4525-4534.
- [142] Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T., *Nature*, **2003**, 425, 145.
- [143] Kean, Z. S.; Niu, Z.; Hewage, G. B.; Rheingold, A. L.; Craig, S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135 (36), 13598-13604.
- [144] Li, M.-H.; Keller, P., *Soft Matter*, **2009**, 5 (5), 927-937.
- [145] Sui, X.; Feng, X.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J., *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1 (12), 1658-1672.
- [146] Gracia, R.; Mecerreyes, D., *Polym. Chem.*, **2013**, 4 (7), 2206-2214.
- [147] Gallei, M., *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215 (8), 699-704.
- [148] George, M. H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1976**, 14 (475-488), 475.
- [149] Finckh, W.; Tang, B. Z.; Foucher, D. A.; Zamble, D. B.; Ziembinski, R.; Lough, A.; Manners, I., *Organometallics*, **1993**, 12 (3), 823-829.
- [150] Albagli, D.; Bazan, G.; Wrighton, M. S.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114 (11), 4150-4158.
- [151] Tonhauser, C.; Alkan, A.; Schömer, M.; Dingels, C.; Ritz, S.; Mailänder, V.; Frey, H.; Wurm, F. R., *Macromolecules*, **2013**, 46 (3), 647-655.
- [152] Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M., *Macromolecules*, **2013**, 46 (11), 4255-4267.
- [153] Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A., *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24 (11), 1591-1601.
- [154] Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunsen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M., *Organometallics*, **2013**, 32 (20), 5873-5878.
- [155] Yan, X.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41 (18), 6042-6065.
- [156] Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53 (14), 3617-3621.
- [157] Yan, Q.; Feng, A.; Zhang, H.; Yin, Y.; Yuan, J., *Polym. Chem.*, **2013**, 4 (4), 1216-1220.
- [158] Mohr, R.; Kratz, K.; Weigel, T.; Lucka-Gabor, M.; Moneke, M.; Lendlein, A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2006**, 103 (10), 3540-3545.
- [159] Liu, J.; Detrembleur, C.; Debuigne, A.; De Pauw-Gillet, M.-C.; Mornet, S.; Vander Elst, L.; Laurent, S.; Duguet, E.; Jérôme, C., *J. Mater. Chem. B*, **2014**, 2 (8), 1009-1023.
- [160] Tillmann, W.; Vogli, E., In *Moderne Beschichtungsverfahren*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**; pp 1-13.
- [161] Bernardo, E.; Fiocco, L.; Parcianello, G.; Storti, E.; Colombo, P., *Materials*, **2014**, 7 (3), 1927-1956.
- [162] Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93, 1805-1837.
- [163] Mera, G.; Gallei, M.; Bernard, S.; Ionescu, E., *Nanomaterials*, **2015**, 5, 1-63.
- [164] Wang, H.; Li, X.-d.; Kim, D.-p., *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, 19 (6), 742-749.
- [165] Galloro, J.; Ginzburg, M.; Miguez, H.; Yang, S. M.; Coombs, N.; Safa-Sefat, A.; FGreedan, J. E.; Manners, I.; Ozin, G. A., *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12 (5), 382-388.
- [166] Förster, S.; Plantenberg, T., *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 712-739.
- [167] Abd-El-Aziz, A. S.; Strohm, E. A., *Polymer*, **2012**, 53 (22), 4879-4921.
- [168] Ginzburg, M.; MacLachlan, M. J.; Yang, S. M.; Coombs, N.; Coyle, T. W.; Raju, N. P.; Greedan, J. E.; Herber, R. H.; Ozin, G. A.; Manners, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (11), 2625-2639.
- [169] MacLachlan, M. J.; Ginzburg, M.; Coombs, N.; Coyle, T. W.; Raju, N. P.; Greedan, J. E.; Ozin, G. A.; Manners, I., *Science*, **2000**, 287 (5457), 1460-1463.
- [170] Bellas, V.; Rehahn, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46 (27), 5082-104.
- [171] Elbert, J.; Didzoleit, H.; Fasel, C.; Ionescu, E.; Riedel, R.; Stühn, B.; Gallei, M., *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, 36 (7), 597-603.
- [172] Kuila, B. K.; Rama, M. S.; Stamm, M., *Adv. Mater.*, **2011**, 23 (15), 1797-1800.
- [173] Koprinarov, N.; Konstantinova, M.; Avdeev, G.; Ruskov, T.; Tzacheva, T., *J. Phys. Conf. Ser.*, **2012**, 356, 012029.

- [174] Häußler, M.; Sun, Q.; Xu, K.; Lam, J. W. Y.; Dong, H.; Tang, B. Z., *J. Inorg. Organomet. Polym Mater.*, **2005**, 15 (1), 67-81.
- [175] Park, K. C.; Wang, F.; Morimoto, S.; Fujishige, M.; Morisako, A.; Liu, X.; Kim, Y. J.; Jung, Y. C.; Jang, I. Y.; Endo, M., *Mater. Res. Bull.*, **2009**, 44 (7), 1443-1450.
- [176] Bhattacharjee, A.; Rooj, A.; Roy, M.; Kusz, J.; Gütlich, P., *J. Mater. Sci.*, **2012**, 48 (7), 2961-2968.
- [177] Amara, D.; Margel, S., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21 (39), 15764-15772.
- [178] Amara, D.; Margel, S., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22 (18), 9268-9276.
- [179] Bhalerao, G. M.; Sinha, A. K.; Srivastava, H.; Srivastava, A. K., *Appl. Phys. A*, **2009**, 95 (2), 373-380.
- [180] Pineau, A.; Kanari, N.; Gaballah, I., *Thermochim. Acta*, **2006**, 447 (1), 89-100.
- [181] Ruttiger, C.; Pfeifer, V.; Rittscher, V.; Stock, D.; Scheid, D.; Vowinkel, S.; Roth, F.; Didzoleit, H.; Stuhn, B.; Elbert, J.; Ionescu, E.; Gallei, M., *Polym. Chem.*, **2016**, 7 (5), 1129-1137.
- [182] Lu, P. J.; Weitz, D. A., *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **2013**, 4 (1), 217-233.
- [183] Dai, S.; Ravi, P.; Tam, K. C., *Soft Matter*, **2009**, 5, 2513-2533.
- [184] Gil, E. S.; Hudson, S. M., *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29 (12), 1173-1222.
- [185] Klinger, D.; Landfester, K., *Polymer*, **2012**, 53 (23), 5209-5231.
- [186] Marturano, V.; Cerruti, P.; Carfagna, C.; Giamberini, M.; Tylkowski, B.; Ambrogio, V., *Polymer*, **2015**, 70, 222-230.
- [187] Esser-Kahn, A. P.; Odom, S. A.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S., *Macromolecules*, **2011**, 44 (14), 5539-5553.
- [188] Mora-Huertas, C. E.; Fessi, H.; Elaissari, A., *Int. J. Pharm.*, **2010**, 385 (1-2), 113-142.
- [189] Becker, A. L.; Johnston, A. P.; Caruso, F., *Small*, **2010**, 6 (17), 1836-1852.
- [190] Wang, H.; Tang, L.; Tu, C.; Song, Z.; Yin, Q.; Yin, L.; Zhang, Z.; Cheng, J., *Biomacromolecules*, **2013**, 14 (10), 3706-3712.
- [191] Koo, A. N.; Lee, H. J.; Kim, S. E.; Chang, J. H.; Park, C.; Kim, C.; Park, J. H.; Lee, S. C., *Chem. Commun. (Camb)*, **2008**, (48), 6570-6572.
- [192] Schmidt, B. V. K. J.; Elbert, J.; Barner-Kowollik, C.; Gallei, M., *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, 35 (7), 708-714.
- [193] Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D., *ACS Nano*, **2012**, 6 (10), 9042-9049.
- [194] Thomi, L.; Schaefer, P.; Landfester, K.; Wurm, F. R., *Macromolecules*, **2016**, 49 (1), 105-109.
- [195] Lv, L. P.; Zhao, Y.; Vilbrandt, N.; Gallei, M.; Vimalanandan, A.; Rohwerder, M.; Landfester, K.; Crespy, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135 (38), 14198-14205.
- [196] Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M., *Macromolecules*, **2012**, 45 (22), 8970-8981.
- [197] Shylesh, S.; Schünemann, V.; Thiel, W. R., *Angew. Chem.*, **2010**, 122 (20), 3504-3537.
- [198] Lee, J. H.; Jang, J. T.; Choi, J. S.; Moon, S. H.; Noh, S. H.; Kim, J. W.; Kim, J. G.; Kim, I. S.; Park, K. I.; Cheon, J., *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, 6 (7), 418-422.
- [199] DeNardo, S. J.; DeNardo, G. L.; Miers, L. A.; Natarajan, A.; Foreman, A. R.; Gruettner, C.; Adamson, G. N.; Ivkov, R., *Clin. Cancer Res.*, **2005**, 11 (19), 7087s-7092s.
- [200] Lu, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y., *Nano Lett.*, **2002**, 2 (3), 183-186.
- [201] Estupinan, D.; Bannwarth, M. B.; Mylon, S. E.; Landfester, K.; Munoz-Espi, R.; Crespy, D., *Nanoscale*, **2016**, 8 (5), 3019-3030.
- [202] Li, M.; Neoh, K.-G.; Wang, R.; Zong, B.-Y.; Tan, J. Y.; Kang, E.-T., *Eur. J. Pharm. Sci.*, **2013**, 48 (1-2), 111-120.
- [203] Csetneki, I.; Faix, M. K.; Szilagyi, A.; Kovacs, A. L.; Nemeth, Z.; Zrinyi, M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42 (19), 4802-4808.
- [204] Ramirez, L. P.; Landfester, K., *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, 22-31.
- [205] Zheng, W.; Gao, F.; Gu, H., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 288, 403-410.
- [206] Wang, W.; Xu, Y.; Wang, D. I. C.; Li, Z., *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131 (36), 12892-12893.

- [207] Sim, Y. K.; Jung, S.; Lim, J. Y.; Kim, J.; Kim, S.-H.; Song, B. K.; Kim, B. T.; Lee, H.; Park, S., *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52 (9), 1041-1043.
- [208] Benbenishty-Shamir, H.; Gilert, R.; Gotman, I.; Gutmanas, E. Y.; Sukenik, C. N., *Langmuir*, **2011**, 27 (19), 12082-12089.
- [209] Wang, X. Q.; Yang, S.; Wang, C. F.; Chen, L.; Chen, S., *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, DOI: 10.1002/marc.201500748.
- [210] Campbell, S.; Maitland, D.; Hoare, T., *ACS Macro Letters*, **2015**, 4 (3), 312-316.
- [211] Gauvin, H.; Elisabeth, G.; Sébastien, L.; Andrew, D. W.; Elizabeth, R. G.; Boris, P.; Thomas, B.; David, J.; Olivier, S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2015**, 48 (49), 494001.
- [212] Bhattacharya, S.; Eckert, F.; Boyko, V.; Pich, A., *Small*, **2007**, 3 (4), 650-657.
- [213] Satarkar, N. S.; Hilt, J. Z., *J. Controlled Release*, **2008**, 130 (3), 246-251.
- [214] Yin, Y., *Responsive Photonic Nanostructures : Smart Nanoscale Optical Materials*. The Royal Society of Chemistry, **2013**.
- [215] Schaffner, M.; England, G.; Kolle, M.; Aizenberg, J.; Vogel, N., *Small*, **2015**, 11 (34), 4334-4340.
- [216] Burgess, I. B.; Mishchenko, L.; Hatton, B. D.; Kolle, M.; Lončar, M.; Aizenberg, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (32), 12430-12432.
- [217] Schäfer, C. G.; Biesalski, M.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M.; Gallei, M., *J. Nanophotonics*, **2013**, 7 (1), 070599-070599.
- [218] Hu, Z.; Lu, X.; Gao, J., *Adv. Mater.*, **2001**, 13 (22), 1708-1712.
- [219] Cho, Y.; Lee, S. Y.; Ellerthorpe, L.; Feng, G.; Lin, G.; Wu, G.; Yin, J.; Yang, S., *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25 (38), 6041-6049.
- [220] Schäfer, C. G.; Smolin, D. A.; Hellmann, G. P.; Gallei, M., *Langmuir*, **2013**, 29 (36), 11275-11283.
- [221] Gu, Z.-Z.; Fujishima, A.; Sato, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122 (49), 12387-12388.
- [222] Weissman, J. M.; Sunkara, H. B.; Tse, A. S.; Asher, S. A., *Science*, **1996**, 274 (5289), 959-963.
- [223] Debord, J. D.; Lyon, L. A., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104 (27), 6327-6331.
- [224] Kumoda, M.; Watanabe, M.; Takeoka, Y., *Langmuir*, **2006**, 22 (9), 4403-4407.
- [225] Xu, D.; Zhu, W.; An, Q.; Li, W.; Li, X.; Yang, H.; Yin, J.; Li, G., *Chem. Commun. (Camb)*, **2012**, 48 (29), 3494-3496.
- [226] Arsenaault, A. C.; Puzzo, D. P.; Manners, I.; Ozin, G. A., *Nat. Photonics*, **2007**, 1 (8), 468-472.
- [227] Puzzo, D. P.; Arsenaault, A. C.; Manners, I.; Ozin, G. A., *Angew. Chem.*, **2009**, 121 (5), 961-965.
- [228] Du, X.; Chiu, S. H.-M.; Ong, D. H.-C.; Vellaisamy, R.; Lam, M. H.-W., *Sens. Actuators, B*, **2016**, 223, 318-323.
- [229] Han, M. G.; Shin, C. G.; Jeon, S.-J.; Shim, H.; Heo, C.-J.; Jin, H.; Kim, J. W.; Lee, S., *Adv. Mater.*, **2012**, 24 (48), 6438-6444.
- [230] Lee, I.; Kim, D.; Kal, J.; Baek, H.; Kwak, D.; Go, D.; Kim, E.; Kang, C.; Chung, J.; Jang, Y.; Ji, S.; Joo, J.; Kang, Y., *Adv. Mater.*, **2010**, 22 (44), 4973-4977.
- [231] Nucara, L.; Greco, F.; Mattoli, V., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3 (33), 8449-8467.
- [232] Faraudo, J.; Andreu, J. S.; Calero, C.; Camacho, J., *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, n/a-n/a.
- [233] Hu, H.; Chen, C.; Chen, Q., *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1 (38), 6013-6030.
- [234] Luo, W.; Ma, H.; Mou, F.; Zhu, M.; Yan, J.; Guan, J., *Adv. Mater.*, **2014**, 26 (7), 1058-1064.
- [235] Xu, X.; Friedman, G.; Humfeld, K. D.; Majetich, S. A.; Asher, S. A., *Adv. Mater.*, **2001**, 13 (22), 1681-1684.
- [236] Xu, X.; Friedman, G.; Humfeld, K. D.; Majetich, S. A.; Asher, S. A., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1249-1256.
- [237] Zhu, C.; Chen, L.; Xu, H.; Gu, Z., *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30 (22), 1945-1949.
- [238] Hu, H.; Chen, Q.-W.; Wang, H.; Li, R.; Zhong, W., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21 (34), 13062-13067.
- [239] Lee, H. S.; Kim, J. H.; Lee, J.-S.; Sim, J. Y.; Seo, J. Y.; Oh, Y.-K.; Yang, S.-M.; Kim, S.-H., *Adv. Mater.*, **2014**, 26 (33), 5801-5807.
- [240] Ge, J.; Kwon, S.; Yin, Y., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20 (28), 5777-5784.

-
- [241] He, L.; Hu, Y.; Han, X.; Lu, Y.; Lu, Z.; Yin, Y., *Langmuir*, **2011**, 27 (22), 13444-13450.
- [242] Ge, J.; Yin, Y., *Adv. Mater.*, **2008**, 20 (18), 3485-3491.
- [243] Hu, Y.; He, L.; Han, X.; Wang, M.; Yin, Y., *Nano Res.*, **2015**, 8 (2), 611-620.
- [244] Hu, H.; Zhong, H.; Chen, C.; Chen, Q., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2 (19), 3695-3702.
- [245] Ma, H.; Zhu, M.; Luo, W.; Li, W.; Fang, K.; Mou, F.; Guan, J., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3 (12), 2848-2855.
- [246] Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M., *Macromolecules*, **2010**, 43 (4), 1844-1854.
- [247] Sakurai, H.; Tamai, H.; Nishiyama, F.; Yasuda, H., *Journal of Applied Polymer Science*, **1994**, 54 (8), 1019-1026.
- [248] Han, L.; Chen, J.; Aoki, K., *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, 602 (1), 123-130.
- [249] Ma, Y.; Dong, W. F.; Hempenius, M. A.; Mohwald, H.; Vancso, G. J., *Nat. Mater.*, **2006**, 5 (9), 724-729.
- [250] Okada, A.; Nagao, D.; Ueno, T.; Ishii, H.; Konno, M., *Langmuir*, **2013**, 29 (28), 9004-9.
- [251] Deng, Z.; Yu, H.; Wang, L.; Zhai, X., *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 791, 274-278.
- [252] Zhao, W.; Shi, J.; Chen, H.; Zhang, L., *J. Mater. Res.*, **2011**, 21 (12), 3080-3089.
- [253] Zhu, Y.; Kockrick, E.; Ikoma, T.; Hanagata, N.; Kaskel, S., *Chem. Mater.*, **2009**, 21 (12), 2547-2553.

Daniel Scheid
Wilhelm-Euler-Straße 7a
64625 Bensheim

Darmstadt, 5. September 2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Daniel Scheid)

Daniel Scheid
Wilhelm-Euler-Straße 7a
64625 Bensheim

Darmstadt, 5. September 2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Daniel Scheid)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Daniel Scheid
Adresse	Wilhelm-Euler-Straße 7a 64625 Bensheim
Geburtsdatum	29.03.1984
Geburtsort	Bensheim

Berufserfahrung

Nov. 2012 – März 2016	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt
-----------------------	---

Hochschulausbildung

Seit Nov. 2012	Promotionsstudent an der TU Darmstadt am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Nov. 2012	Abschluss des Studiums mit dem akad. Grad ‚Master of Science‘
Apr. 2012 – Nov. 2012	Masterstudium Chemie an der TU Darmstadt
Mai 2009	Abschluss des Studiums mit dem akad. Grad ‚Diplom-Ingenieur (FH)‘
Okt. 2004 – Mai 2009	Diplomstudiengang Chemische Technologie an der Hochschule Darmstadt

Schulausbildung

Juni 2003	Abitur (Allgemeine Hochschulreife)
Aug. 1994 – Juni 2003	Goethe-Gymnasium Bensheim

Zivildienst

Sept. 2003 – Juli 2004	Klinik Schloß Falkenhof, Bensheim
------------------------	-----------------------------------